

Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP05/003688

International filing date: 25 February 2005 (25.02.2005)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP
Number: 2004-058648
Filing date: 03 March 2004 (03.03.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 14 April 2005 (14.04.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

25.02.2005

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

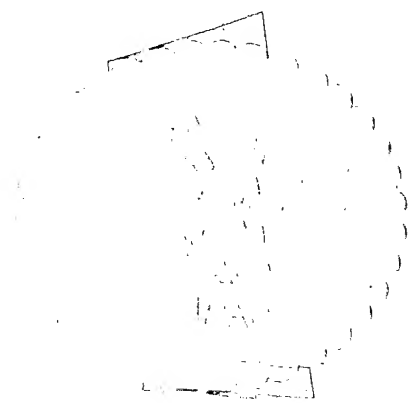
別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 4 年 3 月 3 日
Date of Application:

出 願 番 号 特 願 2 0 0 4 - 0 5 8 6 4 8
Application Number:
[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 4 - 0 5 8 6 4 8]

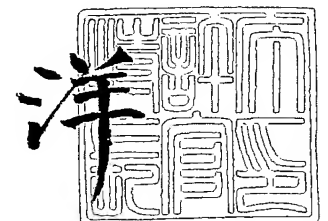
出 願 人 富 士 写 真 フ ィ ル ム 株 式 会 社
Applicant(s):



2 0 0 5 年 3 月 3 1 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小 川



【書類名】 特許願
【整理番号】 314058F335
【あて先】 特許庁長官殿
【国際特許分類】 C08L 1/00
【発明者】
 【住所又は居所】 神奈川県南足柄市中沼 2 1 0 番地 富士写真フイルム株式会社内
 【氏名】 深川 伸隆
【発明者】
 【住所又は居所】 神奈川県南足柄市中沼 2 1 0 番地 富士写真フイルム株式会社内
 【氏名】 柳 輝一
【発明者】
 【住所又は居所】 神奈川県南足柄市中沼 2 1 0 番地 富士写真フイルム株式会社内
 【氏名】 川本 博之
【特許出願人】
 【識別番号】 000005201
 【住所又は居所】 神奈川県南足柄市中沼 2 1 0 番地
 【氏名又は名称】 富士写真フイルム株式会社
【代理人】
 【識別番号】 100101719
 【住所又は居所】 東京都港区西新橋 1 丁目 4 番 1 0 号 野口特許事務所
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 野口 恭弘
 【電話番号】 03-3519-7788
【手数料の表示】
 【予納台帳番号】 081571
 【納付金額】 21,000円
【提出物件の目録】
 【物件名】 特許請求の範囲 1
 【物件名】 明細書 1
 【物件名】 図面 1
 【物件名】 要約書 1
 【包括委任状番号】 9909596

【書類名】 特許請求の範囲

【請求項 1】

下記式 (I) で表される 6 位の置換比率が 0.32 以上であるセルロースアセテート及び二つ以上の芳香環を有しオクタノール／水分配係数が 1 以上 6 以下のレターデーション上昇剤の少なくとも 1 種を含み、レターデーション上昇剤をセルロースアセテートに対して 0.1 重量%以上 20 重量%以下含有することを特徴とするセルロースアセテートフィルム。

式 (I)

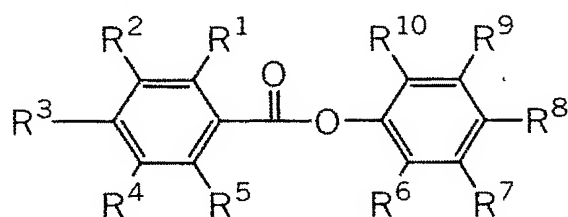
6 位の置換比率 = 6 位の置換度 / (2 位の置換度 + 3 位の置換度 + 6 位の置換度)

【請求項 2】

レターデーション上昇剤が下記一般式 (1) で表される請求項 1 のセルロースアセテートフィルム。

一般式 (1)

【化 1】



(式中、 $R^1 \sim R^7$ 、 R^9 および R^{10} はそれぞれ独立に水素原子または置換基を表し、 $R^1 \sim R^5$ のうち少なくとも 1 つは電子供与性基を表し、 R^8 は水素原子、炭素数 1 ～ 4 のアルキル基、炭素数 2 ～ 6 のアルケニル基、炭素数 2 ～ 6 のアルキニル基、炭素数 6 ～ 12 のアリール基、炭素数 1 ～ 12 のアルコキシ基、炭素数 6 ～ 12 のアリールオキシ基、炭素数 2 ～ 12 のアルコキシカルボニル基、炭素数 2 ～ 12 のアシルアミノ基、シアノ基またはハロゲン原子を表す。)

【請求項 3】

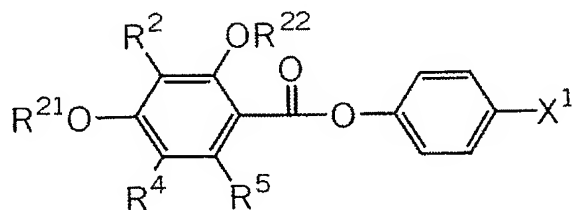
上記一般式 (1) の電子供与性基がアルコキシ基である請求項 2 記載のセルロースアセテートフィルム。

【請求項 4】

上記一般式 (1) で表されるレターデーション上昇剤が下記一般式 (1-D) で表されるレターデーション上昇剤である請求項 2 記載のセルロースアセテートフィルム。

一般式 (1-D)

【化 2】



(式中、 R^2 、 R^4 および R^5 はそれぞれ独立に水素原子または置換基を表し、 R^{21} 、 R^{22} はそれぞれ独立に炭素数 1 ～ 4 のアルキル基を表し、 X^1 は炭素数 6 ～ 12 のアリール基、炭素数 2 ～ 12 のアルコキシカルボニル基、またはシアノ基を表す。)

【請求項 5】

下記 (A) 式及び (B) 式で表される波長 590 nm における R_e 、及び R_{th} が、

$$20 \leq R_e \leq 200$$

$$70 \leq R_{th} \leq 400$$

$$1 \leq R_{th}/R_e \leq 10$$

を満たす請求項 1～4 いずれか 1 つに記載のセルロースアセテートフィルム。

$$(A) \text{ 式 } R_{th} = \{ (n_x + n_y) / 2 - n_z \} \times d$$

(式中、 n_x は、セルロースアセテートフィルム面内の遅相軸方向の屈折率であり； n_y は、セルロースアセテートフィルム面内の進相軸方向の屈折率であり； n_z は、セルロースアセテートフィルムの厚み方向の屈折率であり；そして、 d はセルロースアセテートフィルムの厚さである。)

$$(B) \text{ 式 } R_e(0) = (n_x - n_y) \times d$$

(式中、 n_x は、セルロースアセテートフィルム面内の遅相軸方向の屈折率であり； n_y は、セルロースアセテートフィルム面内の進相軸方向の屈折率であり；そして、 d は光学異方性層面内の厚さである。)

【請求項 6】

フィルムの遅相軸と流延方向の成す角度が 85° 以上 95° 以下であり、かつ幅方向における前記角度の変動幅が 5° 以下である請求項 1～5 いずれか 1 つに記載のセルロースアセテートフィルム。

【請求項 7】

前記 R_e 及び R_{th} の幅方向の変動が 5 % 以内である請求項 1～6 いずれか 1 つに記載のセルロースアセテートフィルム。

【請求項 8】

セルロースアセテートフィルムの膜厚が $40 \sim 110 \mu\text{m}$ であり、幅方向の膜厚変動が 5 % 以内である請求項 1～7 いずれか 1 つに記載のセルロースアセテートフィルム。

【請求項 9】

偏光子の両側に保護フィルムが貼り合わされてなる偏光板であって、該保護フィルムの少なくとも 1 枚が請求項 1～8 いずれか 1 つに記載のセルロースアセテートフィルムである偏光板。

【請求項 10】

偏光板の一方の保護フィルムの表面に、ハードコート層、防眩層、および反射防止層から選ばれる少なくとも一層を設けた請求項 9 記載の偏光板。

【請求項 11】

液晶セルおよびその両側に配置された二枚の偏光板からなる液晶表示装置であって、少なくとも 1 枚の偏光板が請求項 9 又は 10 に記載の偏光板である液晶表示装置。

【請求項 12】

液晶モードが OCB または VA モードである請求項 11 記載の液晶表示装置。

【請求項 13】

請求項 9 又は 10 に記載の偏光板をセルのバックライト側に用いた VA モード液晶表示装置。

【書類名】 明細書

【発明の名称】 セルロースアセテートフィルム、偏光板及び液晶表示装置

【背景技術】

【0001】

セルロースアシレートフィルムは適度な水蒸気透過性を有し、かつ加工が容易であることから液晶表示装置用偏光板の保護フィルムとして広く使用されてきたが、近年セルロースアシレートフィルムに光学異方性を付与し、位相差フィルムとして使用することが提案されている。セルロースアシレートフィルムのレターデーションを増大させる手段としては、1) 延伸によりセルロースアシレートの分子鎖の配向度を高める、2) 異方性の高い低分子化合物を添加する、等の方法が知られており、例えば、特許文献1にはセルロースアシレートプロピオネートフィルムをテンター延伸する方法が開示されている。また、特許文献2には円盤状化合物を添加したセルロースアシレートフィルムをテンター延伸する方法が開示されている。

しかし、上記の方法は高いレターデーション値を得ようとするフィルム面内でのレターデーション及び遅相軸の変動が大きくなるという問題を有しており、改良が求められていた。

【0002】

【特許文献1】 特開2003-73485号公報

【特許文献2】 特開2002-182215号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0003】

本発明の目的は、レターデーションが高く、且つ均一なセルロースアセテートフィルムを提供することである。また、別の本発明の目的は、光学異方性が大きく且つ均一な保護フィルムを用いた偏光板を液晶表示装置に用いることで、光漏れなどの問題を生じることなく、広視野角で表示品位の高い液晶表示装置を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0004】

本発明者は鋭意検討した結果、アセチル置換度が一定以下のセルロースアセテートに、親水的でセルロースアセテートとの相溶性が高く且つ異方性の大きい低分子化合物を添加することにより均一かつ高レターデーションのセルロースアセテートフィルムが得られることを見出した。すなわち、

下記式(I)で表される6位の置換比率が0.32以上であるセルロースアセテート及び二つ以上の芳香環を有しオクタノール/水分配係数が1以上6以下のレターデーション上昇剤の少なくとも1種を含み、レターデーション上昇剤をセルロースアセテートに対して0.1重量%以上20重量%以下含有することを特徴とするセルロースアセテートフィルム並びにそれを用いた偏光板及び液晶表示装置である。

式(I)

6位の置換比率 = 6位の置換度 / (2位の置換度 + 3位の置換度 + 6位の置換度)

【発明の効果】

【0005】

本発明によれば、均一で高レターデーションを有するセルロースアシレートフィルム及び偏光板を作製することができる。

上記の光学補償機能を有する偏光板は、OCB(optically compensated bend)型、VA(vertically aligned)型の液晶表示装置に特に有利に用いることができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0006】

[セルロースアシレート]

(セルロースアシレート)

まず、本発明に用いるセルロースアシレートについて詳細に記載する。

本発明においては、セルロースアシレートとしてセルロースアセテートを使用することが好ましく、式(I)で表される6位の置換比率が0.32以上であるセルロースアセテートを使用することがより好ましい。

式(I)

6位の置換比率 = 6位の置換度 / (2位の置換度 + 3位の置換度 + 6位の置換度)

【0007】

セルロースを構成する β -1, 4結合しているグルコース単位は、2位、3位および6位に遊離の水酸基を有している。セルロースアシレートは、これらの水酸基の一部または全部をアシル基によりエステル化した重合体(ポリマー)である。アシル置換度は、2位、3位および6位のそれぞれについて、セルロースがエステル化している割合(100%のエステル化は置換度1)を意味する。全アシル置換度すなわちD2+D3+D6は2.00~3.00が好ましく、より好ましくは2.22~2.90であり、特に好ましくは2.40~2.82である。また、D6/(D2+D3+D6)は0.32以上が好ましく、より好ましくは0.322以上、特に好ましくは0.324~0.340である。

本発明では、水酸基のAとBの置換度の総和は、より好ましくは2.2~2.86であり、特に好ましくは2.40~2.80である。また、Bの置換度は1.50以上であり、特に1.7以上である。さらにBはその28%以上が6位水酸基の置換基であるが、より好ましくは30%以上が6位水酸基の置換基であり、31%がさらに好ましく、特に32%以上が6位水酸基の置換基であることも好ましい。また更に、セルロースアシレートの6位のAとBの置換度の総和が0.75以上であり、さらには0.80以上であり、特に0.85以上であるセルロースアシレートフィルムもあげることができる。これらのセルロースアシレートフィルムにより溶解性の好ましい溶液が作製でき、特に非塩素系有機溶媒において、良好な溶液の作製が可能となる。更に粘度が低くろ過性のよい溶液の作成が可能となる。

【0008】

セルロースの水酸基の置換基はアセチル基であることが好ましい。また、セルロースの水酸基に置換されている炭素数2以上のアシル基としては、脂肪族基でもアリール基でもよく特に限定されない。それらは、例えばセルロースのアルキルカルボニルエステル、アルケニルカルボニルエステルあるいは芳香族カルボニルエステル、芳香族アルキルカルボニルエステルなどであり、それぞれさらに置換された基を有していてもよい。これらの好ましいBとしては、プロピオニル、ブタノイル、ケブタノイル、ヘキサノイル、オクタノイル、デカノイル、ドデカノイル、トリデカノイル、テトラデカノイル、ヘキサデカノイル、オクタデカノイル、iso-ブタノイル、t-ブタノイル、シクロヘキサンカルボニル、オレオイル、ベンゾイル、ナフチルカルボニル、シンナモイル基などを挙げることができる。これらの中でも、プロピオニル、ブタノイル、ドデカノイル、オクタデカノイル、t-ブタノイル、オレオイル、ベンゾイル、ナフチルカルボニル、シンナモイルなどがより好ましい。特に好ましくはプロピオニル、ブタノイルである。

【0009】

(セルロースアシレートの合成方法)

セルロースアシレートの合成方法の基本的な原理は、右田伸彦他、木材化学180~190頁(共立出版、1968年)に記載されている。代表的な合成方法は、カルボン酸無水物-酢酸-硫酸触媒による液相酢化法である。具体的には、綿花リントや木材パルプ等のセルロース原料を適当量の酢酸で前処理した後、予め冷却したカルボン酸化混液に投入してエステル化し、完全セルロースアシレート(2位、3位および6位のアシル置換度の合計が、ほぼ3.00)を合成する。上記カルボン酸化混液は、一般に溶媒としての酢酸、エステル化剤としての無水カルボン酸および触媒としての硫酸を含む。無水カルボン酸は、これと反応するセルロースおよび系内に存在する水分の合計よりも、化学量論的に過剰量で使用する事が普通である。アシル化反応終了後に、系内に残存している過剰の無水カルボン酸の加水分解およびエステル化触媒の一部の中和のために、中和剤(例えば、

カルシウム、マグネシウム、鉄、アルミニウムまたは亜鉛の炭酸塩、酢酸塩または酸化物)の水溶液を添加する。次に、得られた完全セルロースアシレート少量の酢化反応触媒(一般には、残存する硫酸)の存在下で、50~90℃に保つことによりケン化熟成し、所望のアシル置換度および重合度を有するセルロースアシレートまで変化させる。所望のセルロースアシレートが得られた時点で、系内に残存している触媒を前記のような中和剤を用いて完全に中和するか、あるいは中和することなく水または希硫酸中にセルロースアシレート溶液を投入(あるいは、セルロースアシレート溶液中に、水または希硫酸を投入)してセルロースアシレートを分離し、洗浄および安定化处理によりセルロースアシレートを得る。

【0010】

本発明のセルロースアシレートフィルムは、フィルムを構成するポリマー成分が実質的に上記の定義を有するセルロースアシレートからなることが好ましい。『実質的に』とは、ポリマー成分の55質量%以上(好ましくは70質量%以上、さらに好ましくは80質量%以上)を意味する。フィルム製造の原料としては、セルロースアシレート粒子を使用することが好ましい。使用する粒子の90質量%以上は、0.5~5mmの粒子径を有することが好ましい。また、使用する粒子の50質量%以上が1~4mmの粒子径を有することが好ましい。セルロースアシレート粒子は、なるべく球形に近い形状を有することが好ましい。

【0011】

本発明で好ましく用いられるセルロースアシレートの重合度は、粘度平均重合度200~700、好ましくは250~550、更に好ましくは250~400であり、特に好ましくは粘度平均重合度250~350である。平均重合度は、宇田らの極限粘度法(宇田和夫、斉藤秀夫、繊維学会誌、第18巻第1号、105~120頁、1962年)により測定できる。更に特開平9-95538に詳細に記載されている。

【0012】

低分子成分が除去されると、平均分子量(重合度)が高くなるが、粘度は通常のセルロースアシレートよりも低くなるため有用である。低分子成分の少ないセルロースアシレートは、通常の方法で合成したセルロースアシレートから低分子成分を除去することにより得ることができる。低分子成分の除去は、セルロースアシレートを適当な有機溶媒で洗浄することにより実施できる。なお、低分子成分の少ないセルロースアシレートを製造する場合、酢化反応における硫酸触媒量を、セルロース100重量に対して0.5~25質量部に調整することが好ましい。硫酸触媒の量を上記範囲にすると、分子量分布の点でも好ましい(分子量分布の均一な)セルロースアシレートを合成することができる。本発明のセルロースアシレートの製造時に使用される際には、その含水率は2質量%以下であることが好ましく、さらに好ましくは1質量%以下であり、特に0.7質量%以下の含水率を有するセルロースアシレートである。一般に、セルロースアシレートは、水を含有しており2.5~5質量%が知られている。本発明でこのセルロースアシレートの含水率にするためには、乾燥することが必要であり、その方法は目的とする含水率になれば特に限定されない。

本発明に使用するこれらのセルロースアシレートは、その原料綿や合成方法は発明協会公開技報(公技番号 2001-1745、2001年3月15日発行、発明協会)の7頁~12頁に詳細に記載されている。

【0013】

[レターデーション上昇剤]

次に本発明に使用するレターデーション上昇剤について説明する。

本発明に使用するレターデーション上昇剤は、二つ以上の芳香環を有し、オクタノール/水分配係数(以下、「log P」ともいう。)が1以上6以下であるレターデーション上昇剤である。

本発明のレターデーション上昇剤としてはセルロースアセテートに対する相溶性が高くかつ分極率異方性の大きい化合物が好ましい。

具体的には、 $\log P$ が1以上6以下であるが、2以上5以下が好ましい。 $\log P$ が高すぎるとセルロースアセテートに対する相溶性が不十分でフィルム面内でのレターデーションの均一性が問題となる。また、 $\log P$ が低すぎると高湿下での保留性が低下してしまう。

【0014】

本発明において、オクタノール／水分配係数 ($\log P$) は、下記式により定義できる。

$$\log P = \sum (m_i \times \log P_i)$$

ここで、

m_i = i 番目の低分子化合物のトータル低分子化合物添加量に対する重量分率

$\log P_i$ = i 番目の低分子化合物の $\log P$

本発明の $\log P$ 値は水／ブタノール間の分配率を実測するほかに、液体クロマトグラフの保持時間を基に算出した値、又は市販の電子計算プログラムによる計算値を用いることができる。本発明において低分子化合物の $\log P$ 値はDaylight Information System社の $\log P$ 計算プログラムを用いて算出した計算値を使用する。

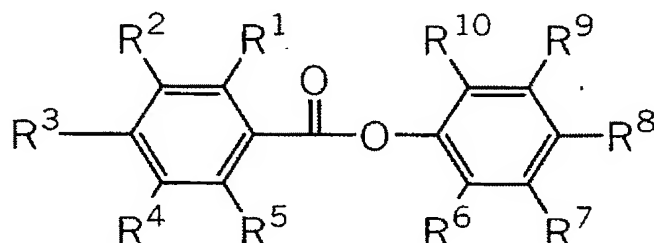
【0015】

本発明のレターデーション上昇剤としては下記一般式(1)で表される化合物が特に好ましい。以下にこれらの化合物に関して詳細に説明する。

一般式(1)

【0016】

【化1】



【0017】

一般式(1)中、 $R^1 \sim R^7$ 、 R^9 および R^{10} はそれぞれ独立に水素原子、または置換基を表し、置換基は後述の置換基Tが適用できる。

$R^1 \sim R^5$ のうち少なくとも1つは電子供与性基を表す。 R^1 、 R^3 または R^5 のうちの1つが電子供与性基であることが好ましく、 R^3 が電子供与性基であることがより好ましい。

【0018】

電子供与性基とはHammettの σ_p 値が0以下のものを表し、Chem. Rev., 91, 165 (1991). 記載のHammettの σ_p 値が0以下のものが好ましく適用でき、より好ましくは-0.85~0のものが用いられる。例えば、アルキル基、アルコキシ基、アミノ基、水酸基などが挙げられる。

電子供与性基として好ましくはアルキル基、アルコキシ基であり、より好ましくはアルコキシ基(好ましくは炭素数1~12、より好ましくは炭素数1~8、更に好ましくは炭素数1~6、特に好ましくは炭素数1~4である。)である。

【0019】

R^1 として好ましくは、水素原子または電子供与性基であり、より好ましくはアルキル基、アルコキシ基、アミノ基、水酸基であり、更に好ましくは、炭素数1~4のアルキル基、炭素数1~12のアルコキシ基であり、特に好ましくはアルコキシ基(好ましくは炭素数1~12、より好ましくは炭素数1~8、更に好ましくは炭素数1~6、特に好ましくは炭素数1~4)であり、最も好ましくはメトキシ基である。

【0020】

R^2 として好ましくは、水素原子、アルキル基、アルコキシ基、アミノ基、水酸基であり、より好ましくは、水素原子、アルキル基、アルコキシ基であり、更に好ましくは水素原子、アルキル基（好ましくは炭素数1～4、より好ましくはメチル基である。）、アルコキシ基（好ましくは炭素数1～12、より好ましくは炭素数1～8、更に好ましくは炭素数1～6、特に好ましくは炭素数1～4）である。特に好ましくは水素原子、メチル基、メトキシ基である。

【0021】

R^3 として好ましくは、水素原子または電子供与性基であり、より好ましくは水素原子、アルキル基、アルコキシ基、アミノ基、水酸基であり、更に好ましくは、アルキル基、アルコキシ基であり、特に好ましくはアルコキシ基（好ましくは炭素数1～12、より好ましくは炭素数1～8、更に好ましくは炭素数1～6、特に好ましくは炭素数1～4）である。最も好ましくはn-プロポキシ基、エトキシ基、メトキシ基である

【0022】

R^4 として好ましくは、水素原子または電子供与性基であり、より好ましくは水素原子、アルキル基、アルコキシ基、アミノ基、水酸基であり、更に好ましくは、水素原子、炭素数1～4のアルキル基、炭素数1～12のアルコキシ基（好ましくは炭素数1～12、より好ましくは炭素数1～8、更に好ましくは炭素数1～6、特に好ましくは炭素数1～4）であり、特に好ましくは水素原子、炭素数1～4のアルキル基、炭素数1～4のアルコキシ基であり、最も好ましくは水素原子、メチル基、メトキシ基である。

【0023】

R^5 として好ましい基は、 R^2 で挙げた基と同じである。

【0024】

R^6 、 R^7 、 R^9 および R^{10} として好ましくは水素原子、炭素数1～12のアルキル基、炭素数1～12のアルコキシ基、ハロゲン原子であり、より好ましくは、水素原子、ハロゲン原子であり、更に好ましくは水素原子である。

【0025】

R^8 は水素原子、炭素数1～4のアルキル基、炭素数2～6のアルケニル基、炭素数2～6のアルキニル基、炭素数6～12のアリール基、炭素数1～12のアルコキシ基、炭素数6～12のアリールオキシ基、炭素数2～12のアルコキシカルボニル基、炭素数2～12のアシルアミノ基、シアノ基またはハロゲン原子を表し、可能な場合には置換基を有してもよく、置換基としては後述の置換基Tが適用できる。

R^8 として好ましくは炭素数1～4のアルキル基、炭素数2～6のアルキニル基、炭素数6～12のアリール基、炭素数1～12のアルコキシ基、炭素数2～12のアリールオキシ基であり、より好ましくは、炭素数6～12のアリール基、炭素数1～12のアルコキシ基、炭素数6～12のアリールオキシ基であり、更に好ましくは炭素数1～12のアルコキシ基（好ましくは炭素数1～12、より好ましくは炭素数1～8、更に好ましくは炭素数1～6、特に好ましくは炭素数1～4である。）であり、特に好ましくは、メトキシ基、エトキシ基、n-プロポキシ基、iso-プロポキシ基、n-ブトキシ基である。

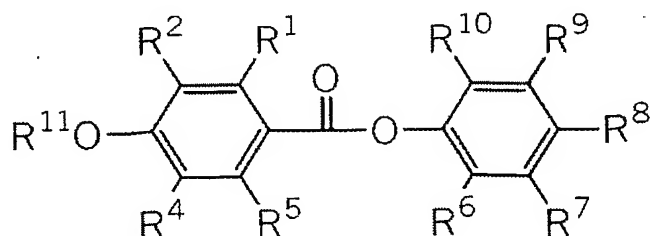
【0026】

一般式(1)のうちより好ましくは下記一般式(1-A)である。

一般式(1-A)

【0027】

【化2】



【0028】

一般式(1-A)中、 R^1 、 R^2 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 および R^{10} はそれぞれ一般式(1)におけるそれらと同義であり、また好ましい範囲も同様である。

【0029】

一般式(1-A)中、 R^{11} はアルキル基を表し、 R^{11} で表されるアルキル基は直鎖でも分岐があってもよく、また更に置換基を有してもよい。好ましくは炭素数1~12のアルキル基、より好ましくは炭素数1~8のアルキル基、更に好ましくは炭素数1~6のアルキル基、特に好ましくは炭素数1~4のアルキル基(例えば、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*iso*-プロピル基、*n*-ブチル基、*iso*-ブチル基、*tert*-ブチル基などが挙げられる。)を表す。

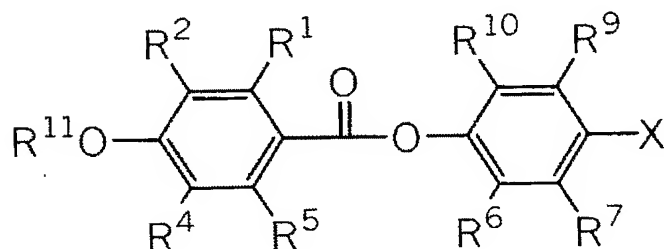
【0030】

一般式(1)のうちより好ましくは下記一般式(1-B)である。

一般式(1-B)

【0031】

【化3】



【0032】

一般式(1-B)中、 R^1 、 R^2 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^9 、 R^{10} は一般式(1)におけるそれらと同義であり、また好ましい範囲も同様である。

一般式(1-B)中、 R^{11} は一般式(1-A)におけるそれらと同義であり、また好ましい範囲も同様である。

【0033】

一般式(1-B)中、 X は炭素数1~4のアルキル基、炭素数2~6のアルキニル基、炭素数6~12のアリール基、炭素数1~12のアルコキシ基、炭素数6~12のアリールオキシ基、炭素数2~12のアルコキシカルボニル基、炭素数2~12のアシルアミノ基、シアノ基またはハロゲン原子を表す。

R^1 、 R^2 、 R^4 、 R^5 がすべて水素原子の場合には X として好ましくはアルキル基、アルキニル基、アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基であり、より好ましくは、アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基であり、更に好ましくはアルコキシ基(好ましくは炭素数1~12、より好ましくは炭素数1~8、更に好ましくは炭素数1~6、特に好ましくは炭素数1~4である。)であり、特に好ましくは、メトキシ基、メトキシ基、*n*-プロポキシ基、*iso*-プロポキシ基、*n*-ブトキシ基である。

【0034】

R^1 、 R^2 、 R^4 、 R^5 のうち少なくとも1つが置換基の場合には X として好ましくはアルキニル基、アリール基、アルコキシカルボニル基、シアノ基、であり、より好ましくはアリール基(好ましくは炭素数6~12)、シアノ基、アルコキシカルボニル基(好ましくは炭素数2~12)であり、更に好ましくはアリール基(好ましくは炭素数6~12のアリール基であり、より好ましくはフェニル基、*p*-シアノフェニル基、*p*-メトキシフェニルである。)、アルコキシカルボニル基(好ましくは炭素2~12、より好ましくは炭素数2~6、更に好ましくは炭素数2~4、特に好ましくはメトキシカルボニル、エトキシカルボニル、*n*-プロポキシカルボニルである。)、シアノ基であり、特に好ましくは、フェニル基、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、*n*-プロポキシカルボニル基、シアノ基である。

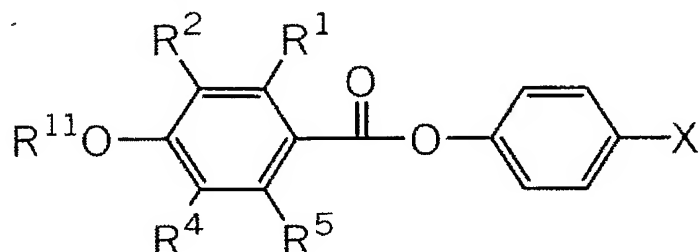
【0035】

一般式(1)のうち更に好ましくは下記一般式(1-C)である。

一般式(1-C)

【0036】

【化4】



【0037】

一般式(1-C)中、 R^1 、 R^2 、 R^4 、 R^5 、 R^{11} および X は一般式(1-B)におけるそれらと同義であり、また好ましい範囲も同様である。

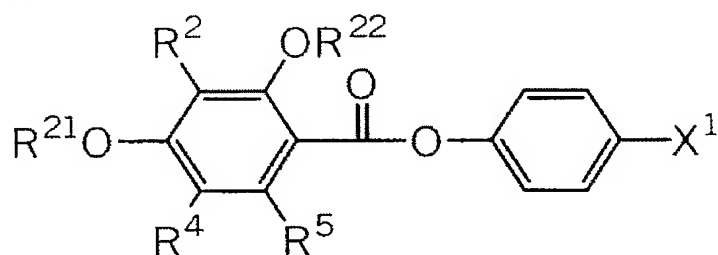
【0038】

一般式(1)で表される化合物の中で好ましいのは下記一般式(1-D)で表される化合物である。

一般式(1-D)

【0039】

【化5】



【0040】

一般式(1-D)中、 R^2 、 R^4 および R^5 は一般式(1-C)におけるそれらと同義であり、また好ましい範囲も同様である。 R^{21} 、 R^{22} はそれぞれ独立に炭素数1~4のアルキル基を表す。 X^1 は炭素数6~12のアリール基、炭素数2~12のアルコキシカルボニル基、又はシアノ基を表す。

【0041】

R^{21} は炭素数1~4のアルキル基を表し、好ましくは炭素数1~3のアルキル基であり、より好ましくはエチル基、メチル基である。

R^{22} は炭素数1~4のアルキル基を表し、好ましくは炭素数1~3のアルキル基であり、より好ましくはエチル基、メチル基であり、更に好ましくはメチル基である。

【0042】

X^1 は炭素数6~12のアリール基、炭素2~12アルコキシカルボニル基、又はシアノ基であり、好ましくは炭素数6~10のアリール基、炭素数2~6アルコキシカルボニル基、シアノ基であり、より好ましくはフェニル基、p-シアノフェニル基、p-メトキシフェニル基、メトキシカルボニル、エトキシカルボニル、n-プロポキシカルボニル、シアノ基であり、更に好ましくは、フェニル基、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、n-プロポキシカルボニル基、シアノ基である。

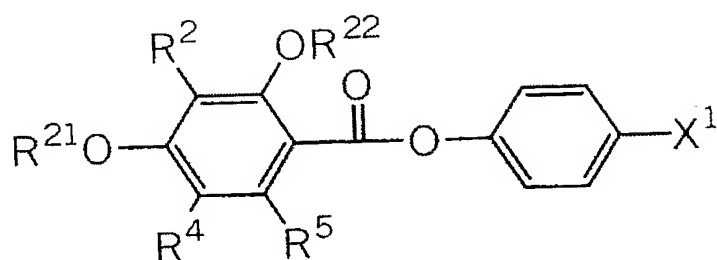
【0043】

一般式(1)のうち最も好ましくは下記一般式(1-E)である。

一般式(1-E)

【0044】

【化6】



【0045】

一般式(1-E)中、 R^2 、 R^4 および R^5 は一般式(1-D)におけるそれらと同義であり、また好ましい範囲も同様だが、いずれか1つは $-OR^{13}$ で表される基である(R^{13} は炭素数1~4のアルキル基である。)。 R^{21} 、 R^{22} 、 X^1 は一般式(1-D)におけるそれらと同義であり、また好ましい範囲も同様である。

【0046】

一般式(1-E)中、 R^2 、 R^4 および R^5 は一般式(1-D)におけるそれらと同義であり、また好ましい範囲も同様だが、いずれか1つは $-OR^{13}$ で表される基であり(R^{13} は炭素数1~4のアルキル基である。)、好ましくは R^4 、 R^5 が $-OR^{13}$ で表される基であり、より好ましくは R^4 が $-OR^{13}$ で表される基である。

R^{13} は炭素数1~4のアルキル基を表し、好ましくは炭素数1~3のアルキル基であり、より好ましくはエチル基、メチル基であり、更に好ましくはメチル基である。

【0047】

以下に前述の置換基Tについて説明する。

【0048】

置換基Tとしては例えばアルキル基(好ましくは炭素数1~20、より好ましくは炭素数1~12、特に好ましくは炭素数1~8であり、例えばメチル、エチル、i s o -プロピル、t e r t -ブチル、n -オクチル、n -デシル、n -ヘキサデシル、シクロプロピル、シクロペンチル、シクロヘキシルなどが挙げられる。)、アルケニル基(好ましくは炭素数2~20、より好ましくは炭素数2~12、特に好ましくは炭素数2~8であり、例えばビニル、アリル、2 -ブテニル、3 -ペンテニルなどが挙げられる。)、アルキニル基(好ましくは炭素数2~20、より好ましくは炭素数2~12、特に好ましくは炭素数2~8であり、例えばプロパルギル、3 -ペンチニルなどが挙げられる。)、アリール基(好ましくは炭素数6~30、より好ましくは炭素数6~20、特に好ましくは炭素数6~12であり、例えばフェニル、p -メチルフェニル、ナフチルなどが挙げられる。)、置換又は未置換のアミノ基(好ましくは炭素数0~20、より好ましくは炭素数0~10、特に好ましくは炭素数0~6であり、例えばアミノ、メチルアミノ、ジメチルアミノ、ジエチルアミノ、ジベンジルアミノなどが挙げられる。)、アルコキシ基(好ましくは炭素数1~20、より好ましくは炭素数1~12、特に好ましくは炭素数1~8であり、例えばメトキシ、エトキシ、ブトキシなどが挙げられる。)、アリールオキシ基(好ましくは炭素数6~20、より好ましくは炭素数6~16、特に好ましくは炭素数6~12であり、例えばフェニルオキシ、2 -ナフチルオキシなどが挙げられる。)、アシル基(好ましくは炭素数1~20、より好ましくは炭素数1~16、特に好ましくは炭素数1~12であり、例えばアセチル、ベンゾイル、ホルミル、ピバロイルなどが挙げられる。)、アルコキシカルボニル基(好ましくは炭素数2~20、より好ましくは炭素数2~16、特に好ましくは炭素数2~12であり、例えばメトキシカルボニル、エトキシカルボニルなどが挙げられる。)、アリールオキシカルボニル基(好ましくは炭素数7~20、より好ましくは炭素数7~16、特に好ましくは炭素数7~10であり、例えばフェニルオキシカルボニルなどが挙げられる。)、アシルオキシ基(好ましくは炭素数2~20、より好ましくは炭素数2~16、特に好ましくは炭素数2~10であり、例えばアセトキシ、

ベンゾイルオキシなどが挙げられる。)、アシルアミノ基(好ましくは炭素数2~20、より好ましくは炭素数2~16、特に好ましくは炭素数2~10であり、例えばアセチルアミノ、ベンゾイルアミノなどが挙げられる。)、アルコキシカルボニルアミノ基(好ましくは炭素数2~20、より好ましくは炭素数2~16、特に好ましくは炭素数2~12であり、例えばメトキシカルボニルアミノなどが挙げられる。)、アリアルオキシカルボニルアミノ基(好ましくは炭素数7~20、より好ましくは炭素数7~16、特に好ましくは炭素数7~12であり、例えばフェニルオキシカルボニルアミノなどが挙げられる。)、スルホニルアミノ基(好ましくは炭素数1~20、より好ましくは炭素数1~16、特に好ましくは炭素数1~12であり、例えばメタンスルホニルアミノ、ベンゼンスルホニルアミノなどが挙げられる。)、スルファモイル基(好ましくは炭素数0~20、より好ましくは炭素数0~16、特に好ましくは炭素数0~12であり、例えばスルファモイル、メチルスルファモイル、ジメチルスルファモイル、フェニルスルファモイルなどが挙げられる。)、カルバモイル基(好ましくは炭素数1~20、より好ましくは炭素数1~16、特に好ましくは炭素数1~12であり、例えばカルバモイル、メチルカルバモイル、ジエチルカルバモイル、フェニルカルバモイルなどが挙げられる。)、アルキルチオ基(好ましくは炭素数1~20、より好ましくは炭素数1~16、特に好ましくは炭素数1~12であり、例えばメチルチオ、エチルチオなどが挙げられる。)、アリアルチオ基(好ましくは炭素数6~20、より好ましくは炭素数6~16、特に好ましくは炭素数6~12であり、例えばフェニルチオなどが挙げられる。)、アルキルスルホニル基又はアリアルスルホニル基(好ましくは炭素数1~20、より好ましくは炭素数1~16、特に好ましくは炭素数1~12であり、例えばメシル、トシルなどが挙げられる。)、アルキルスルフィニル基(好ましくは炭素数1~20、より好ましくは炭素数1~16、特に好ましくは炭素数1~12であり、例えばメタンスルフィニル、ベンゼンスルフィニルなどが挙げられる。)、ウレイド基(好ましくは炭素数1~20、より好ましくは炭素数1~16、特に好ましくは炭素数1~12であり、例えばウレイド、メチルウレイド、フェニルウレイドなどが挙げられる。)、リン酸アミド基(好ましくは炭素数1~20、より好ましくは炭素数1~16、特に好ましくは炭素数1~12であり、例えばジエチルリン酸アミド、フェニルリン酸アミドなどが挙げられる。)、ヒドロキシ基、メルカプト基、ハロゲン原子(例えばフッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子)、シアノ基、スルホ基、カルボキシ基、ニトロ基、ヒドロキサム酸基、スルフィノ基、ヒドラジノ基、イミノ基、ヘテロ環基(好ましくは炭素数1~30、より好ましくは1~12であり、ヘテロ原子としては、例えば窒素原子、酸素原子、硫黄原子、具体的には例えばイミダゾリル、ピリジル、キノリル、フリル、ピペリジル、モルホリノ、ベンゾオキサゾリル、ベンズイミダゾリル、ベンズチアゾリルなどが挙げられる。)、シリル基(好ましくは、炭素数3~40、より好ましくは炭素数3~30、特に好ましくは、炭素数3~24であり、例えば、トリメチルシリル、トリフェニルシリルなどが挙げられる)などが挙げられる。これらの置換基は更に置換されてもよい。

【0049】

また、置換基が二つ以上ある場合は、同じでも異なってもよい。また、可能な場合には互いに連結して環を形成してもよい。

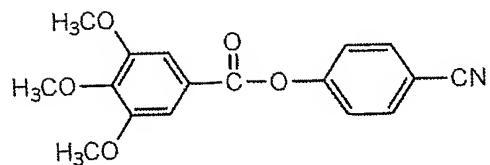
【0050】

以下に一般式(1)で表される化合物に関して具体例をあげて詳細に説明するが、本発明は以下の具体例によって何ら限定されることはない。

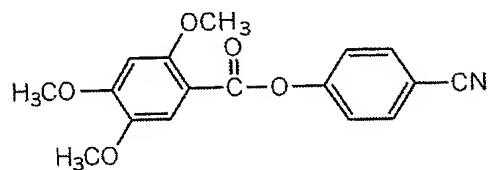
【0051】

【化 7】

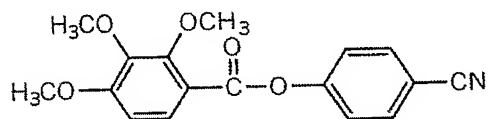
A-1



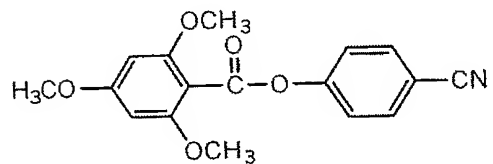
A-2



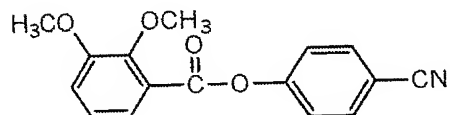
A-3



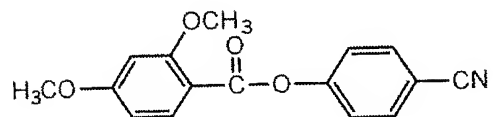
A-4



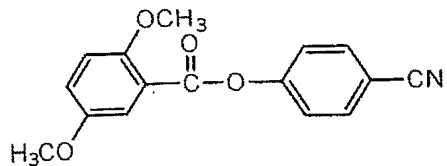
A-5



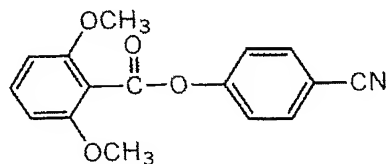
A-6



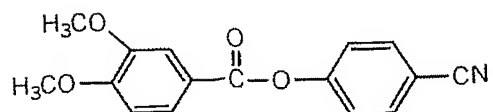
A-7



A-8



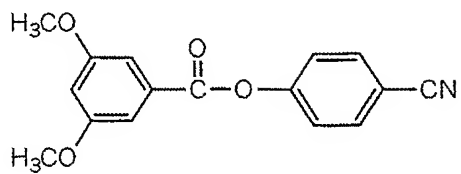
A-9



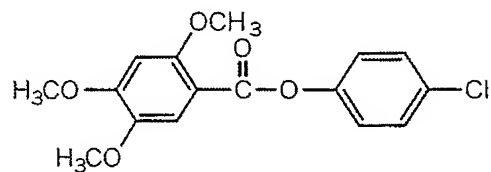
【0052】

【化 8】

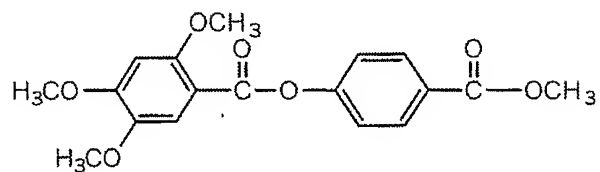
A-10



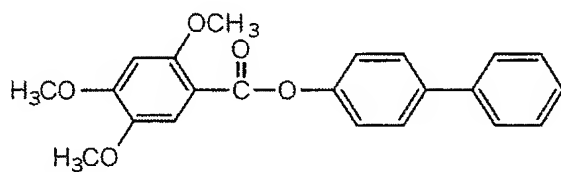
A-11



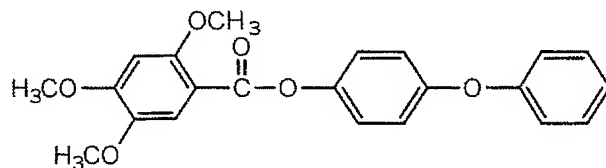
A-12



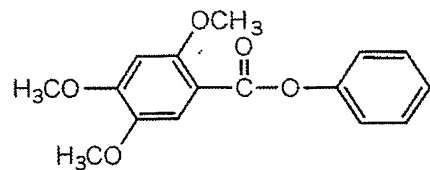
A-13



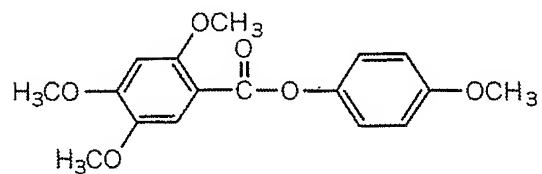
A-14



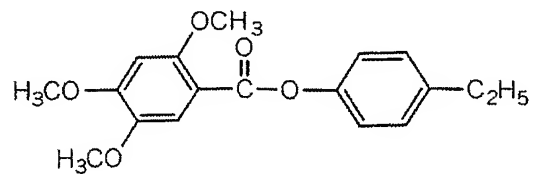
A-15



A-16



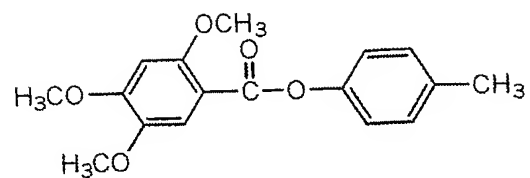
A-17



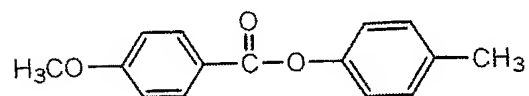
【 0 0 5 3 】

【化 9】

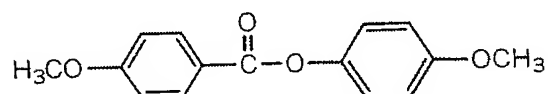
A-18



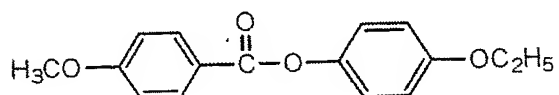
A-19



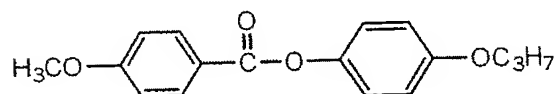
A-20



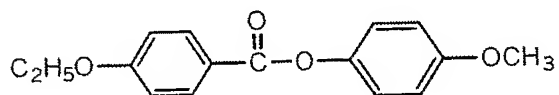
A-21



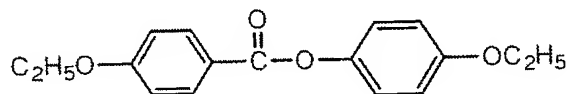
A-22



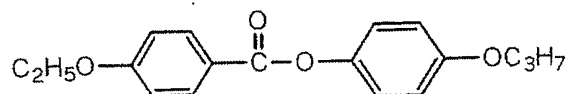
A-23



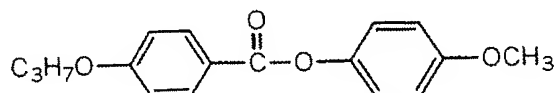
A-24



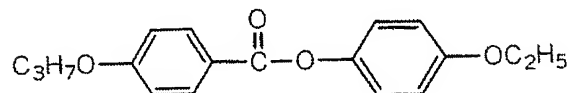
A-25



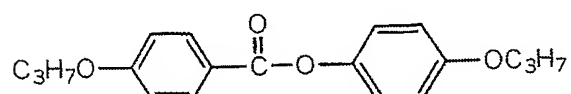
A-26



A-27

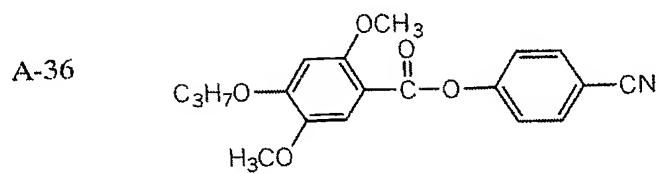
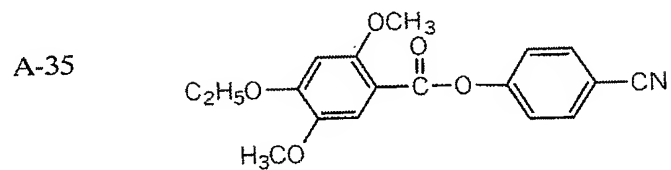
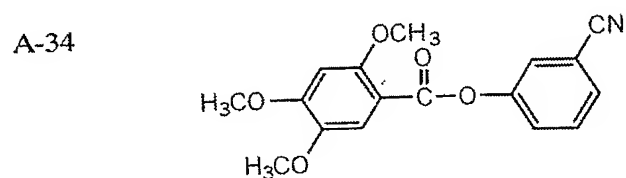
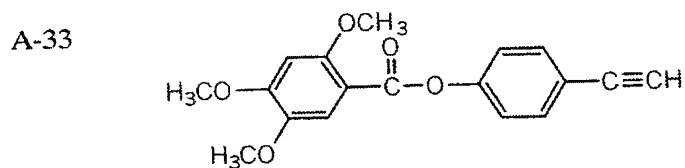
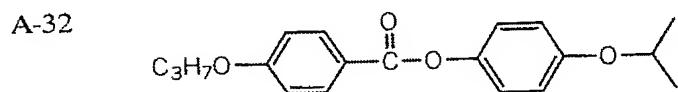
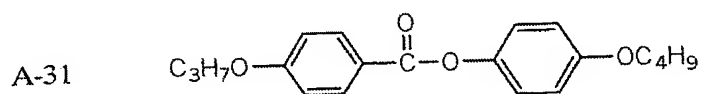
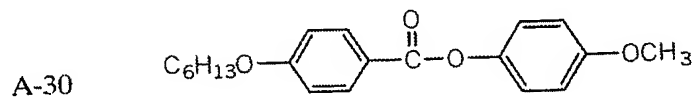
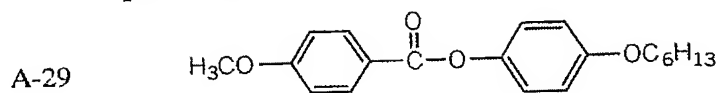


A-28



【0054】

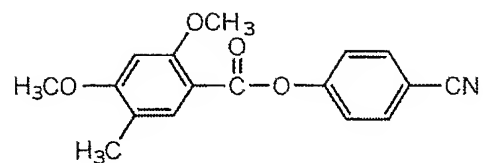
【化 10】



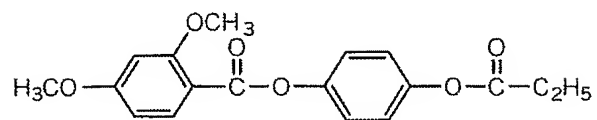
【0055】

【化 1 1】

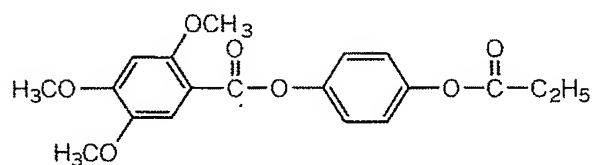
A-37



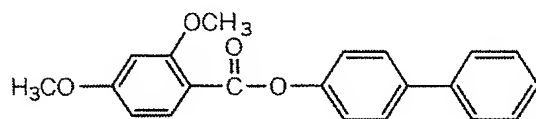
A-38



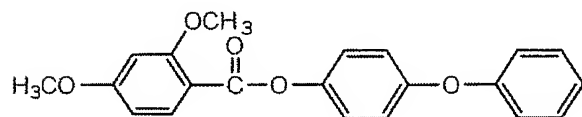
A-39



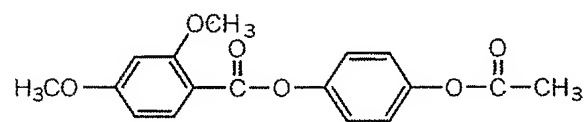
A-40



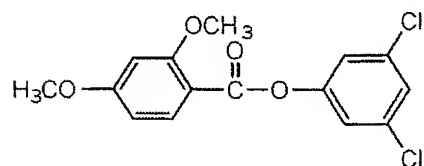
A-41



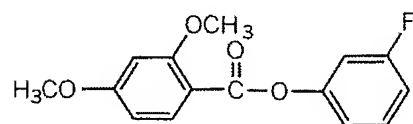
A-42



A-43



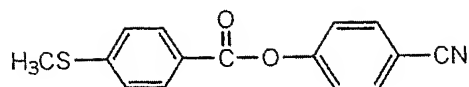
A-45



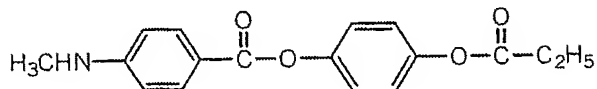
【 0 0 5 6 】

【化12】

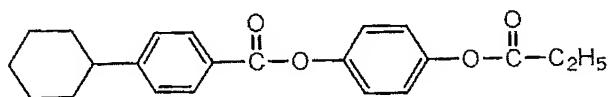
A-46



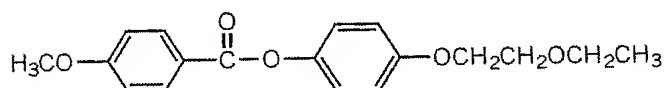
A-47



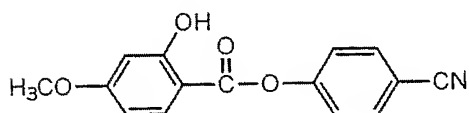
A-48



A-49



A-50



【0057】

本発明の一般式(1)で表される化合物は置換安息香酸とフェノール誘導体の一般的なエステル反応によって合成でき、エステル結合形成反応であればどのような反応を用いてもよい。例えば、置換安息香酸を酸ハロゲン化物に官能基変換した後、フェノールと縮合する方法、縮合剤あるいは触媒を用いて置換安息香酸とフェノール誘導体を脱水縮合する方法などがあげられる。

製造プロセス等を考慮すると置換安息香酸を酸ハロゲン化物に官能基変換した後、フェノールと縮合する方法が好ましい。

【0058】

反応溶媒として炭化水素系溶媒(好ましくはトルエン、キシレンが挙げられる。)、エーテル系溶媒(好ましくはジメチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサンなどが挙げられる)、ケトン系溶媒、エステル系溶媒、アセトニトリル、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミドなどを用いることができる。これらの溶媒は単独でも数種を混合して用いてもよく、反応溶媒として好ましくはトルエン、アセトニトリル、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミドである。

【0059】

反応温度としては、好ましくは0~150℃、より好ましくは0~100℃、更に好ましくは0~90℃であり、特に好ましくは20℃~90℃である。

本反応には塩基を用いないのが好ましく、塩基を用いる場合には有機塩基、無機塩基のどちらでもよく、好ましくは有機塩基であり、ピリジン、3級アルキルアミン(好ましくはトリエチルアミン、エチルジイソプロピルアミンなどが挙げられる)である。

【0060】

以下に本発明の化合物の合成法に関して具体的に記載するが、本発明は以下の具体例によって何ら限定されることはない。

【0061】

[合成例1: 例示化合物A-1の合成]

3, 4, 5-トリメトキシ安息香酸 24.6 g (0.116 mol)、トルエン 100 ml

L、N-N-ジメチルホルムアミド 1 mL を 60℃ に加熱した後、塩化チオニル 15.2 g (0.127 モル) をゆっくりと滴下し、2 時間 60℃ で加熱した。その後、あらかじめ 4-シアノフェノール 15.1 g (0.127 モル) をアセトニトリル 50 mL に溶解させた液をゆっくりと滴下し、滴下終了後、60℃ で 3 時間加熱撹拌した。反応液を室温まで冷却した後、酢酸エチル、水で分液操作を行い、得られた有機相を硫酸ナトリウムで水分を除去した後、溶媒を減圧留去し、得られた固形物に、アセトニトリル 100 mL を加え、再結晶操作を行った。アセトニトリル溶液を室温まで冷却し、析出した結晶をろ過回収し、白色の結晶として目的化合物を 11.0 g (収率 11%) 得た。なお、化合物の同定は $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz) およびマススペクトルで行った。

【0062】

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ 3.50 (br, 9H), 7.37 (d, 2H), 7.45 (s, 2H), 7.77 (s, 2H)

マススペクトル: m/z 314 ($\text{M}+\text{H}$)⁺

得られた化合物の融点は 172~173℃ であった。

【0063】

[合成例 2: 例示化合物 A-2 の合成]

2, 4, 5-トリメトキシ安息香酸 106.1 g (0.5 モル)、トルエン 340 mL、ジメチルホルムアミド 1 mL を 60℃ に加熱した後、塩化チオニル 65.4 g (0.55 モル) をゆっくりと滴下し、2 時間 65~70℃ で加熱した。その後、あらかじめ 4-シアノフェノール 71.5 g (0.6 モル) をアセトニトリル 150 mL に溶解させた液をゆっくりと滴下し、滴下終了後、80~85℃ で 2 時間加熱撹拌した。反応液を室温まで冷却した後、酢酸エチル (1 L)、水で分液操作を行い、得られた有機相を硫酸マグネシウムで水分を除去した後、約 500 mL の溶媒を減圧留去し、メタノール 1 L を加え、再結晶操作を行った。析出した結晶をろ過回収し、白色の結晶として目的化合物を 125.4 g (収率 80%) 得た。なお、化合物の同定は $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz) およびマススペクトルで行った。

【0064】

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ 3.91 (s, 3H), 3.93 (s, 3H), 3.98 (s, 3H), 6.59 (s, 1H), 7.35 (d, 2H), 7.58 (s, 1H), 7.74 (d, 2H)

マススペクトル: m/z 314 ($\text{M}+\text{H}$)⁺

得られた化合物の融点は 116℃ であった。

【0065】

[合成例 3: 例示化合物 A-3 の合成]

2, 3, 4-トリメトキシ安息香酸 10.1 g (47.5 ミリモル)、トルエン 40 mL、ジメチルホルムアミド 0.5 mL を 80℃ に加熱した後、塩化チオニル 6.22 g (52.3 ミリモル) をゆっくりと滴下し、80℃ で 2 時間加熱撹拌した。その後、あらかじめ 4-シアノフェノール 6.2 g (52.3 ミリモル) をアセトニトリル 20 mL に溶解させた液をゆっくりと滴下し、滴下終了後、80~85℃ で 2 時間加熱撹拌した。反応液を室温まで冷却した後、酢酸エチル、水で分液操作を行い、得られた有機相を硫酸ナトリウムで水分を除去した後、溶媒を減圧留去し、メタノール 50 mL を加え、再結晶操作を行った。析出した結晶をろ過回収し、白色の結晶として目的化合物を 11.9 g (収率 80%) 得た。なお、化合物の同定は $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz) およびマススペクトルで行った。

【0066】

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ 3.50 (br, 9H), 7.37 (d, 2H), 7.45 (s, 2H), 7.77 (s, 2H)

マススペクトル: m/z 314 ($\text{M}+\text{H}$)⁺

得られた化合物の融点は 102~103℃ であった。

【0067】

[合成例 4: 例示化合物 A-4 の合成]

2, 4, 6-トリメトキシ安息香酸 25.0 g (118 ミリモル)、トルエン 100 mL、ジメチルホルムアミド 1 mL を 60℃ に加熱した後、塩化チオニル 15.4 g (129 ミリモル) をゆっくりと滴下し、60℃ で 2 時間加熱撹拌した。その後、あらかじめ 4-シアノフェノール 15.4 g (129 ミリモル) をアセトニトリル 50 mL に溶解させた液をゆっくりと滴下し、滴下終了後、80~85℃ で 4.5 時間加熱撹拌した。反応液を室温まで冷却した後、酢酸エチル、水で分液操作を行い、得られた有機相を硫酸ナトリウムで水分を除去した後、溶媒を減圧留去し、メタノール 500 mL、アセトニトリル 100 mL を加え、再結晶操作を行った。析出した結晶をろ過回収し、白色の結晶として目的化合物を 10.0 g (収率 27%) 得た。なお、化合物の同定はマスペクトルで行った。

マスペクトル: m/z 314 ($M+H$)⁺

得られた化合物の融点は 172~173℃ であった。

【0068】

[合成例 5: 例示化合物 A-5 の合成]

2, 3-ジメトキシ安息香酸 15.0 g (82.3 ミリモル)、トルエン 60 mL、ジメチルホルムアミド 0.5 mL を 60℃ に加熱した後、塩化チオニル 10.7 (90.5 ミリモル) をゆっくりと滴下し、60℃ で 2 時間加熱撹拌した。その後、あらかじめ 4-シアノフェノール 10.8 g (90.5 ミリモル) をアセトニトリル 30 mL に溶解させた液をゆっくりと滴下し、滴下終了後、70~80℃ で 7 時間加熱撹拌した。反応液を室温まで冷却した後、イソプロピルアルコール 90 mL を加え、析出した結晶をろ過回収し、白色の結晶として目的化合物を 12.3 g (収率 53%) 得た。なお、化合物の同定はマスペクトルで行った。

【0069】

マスペクトル: m/z 284 ($M+H$)⁺

得られた化合物の融点は 104℃ であった。

【0070】

[合成例 6: 例示化合物 A-6 の合成]

A-5 における 2, 3-ジメトキシ安息香酸を 2, 4-ジメトキシ安息香酸に変更する以外は同様の方法で合成した。また化合物の同定はマスペクトルで行った。

マスペクトル: m/z 284 ($M+H$)⁺

得られた化合物の融点は 134~136℃ であった。

【0071】

[合成例 7: 例示化合物 A-7 の合成]

2, 5-ジメトキシ安息香酸 25.0 g (137 ミリモル)、トルエン 100 mL、ジメチルホルムアミド 1.0 mL を 60℃ に加熱した後、塩化チオニル 18.0 (151 ミリモル) をゆっくりと滴下し、60℃ で 2 時間加熱撹拌した。その後、あらかじめ 4-シアノフェノール 18.0 g (151 ミリモル) をアセトニトリル 50 mL に溶解させた液をゆっくりと滴下し、滴下終了後、70~80℃ で 7.5 時間加熱撹拌した。反応液を室温まで冷却した後、酢酸エチル、飽和食塩水で分液操作を行い、得られた有機相を硫酸ナトリウムで水分を除去した後、溶媒を減圧留去し、シリカゲルカラムクロマトグラフィー (ヘキサン-酢酸エチル (9/1, V/V)) で精製操作を行い、白色の結晶として目的化合物を 18.8 g (収率 48%) 得た。また化合物の同定はマスペクトルで行った。

【0072】

マスペクトル: m/z 284 ($M+H$)⁺

得られた化合物の融点は 79~80℃ であった。

【0073】

[合成例 8: 例示化合物 A-8 の合成]

A-5 における 2, 3-ジメトキシ安息香酸を 2, 6-ジメトキシ安息香酸に変更する以外は同様の方法で合成した。また化合物の同定はマスペクトルで行った。

マスペクトル: m/z 284 ($M+H$)⁺

得られた化合物の融点は130~131℃であった。

【0074】

[合成例9: 例示化合物A-11の合成]

A-2における4-シアノフェノール71.5gを4-クロロフェノール76.9gに変更する以外は同様の方法で目的化合物を得た。また化合物の同定は¹H-NMR (400MHz) およびマスペクトルで行った。

【0075】

¹H-NMR (CDCl₃) δ 3.90 (s, 3H), 3.94 (s, 3H), 3.99 (s, 3H), 6.58 (s, 1H), 7.15 (d, 2H), 7.37 (d, 2H), 7.56 (s, 1H)

マスペクトル: m/z 323 ($M+H$)⁺

得られた化合物の融点は127~129℃であった。

【0076】

[合成例10: 例示化合物A-12の合成]

2, 4, 5-トリメトキシ安息香酸45.0g (212ミリモル)、トルエン180mL、ジメチルホルムアミド1.8mLを60℃に加熱した後、塩化チオニル27.8g (233ミリモル)をゆっくりと滴下し、60℃で2.5時間加熱撹拌した。その後、あらかじめ4-ヒドロキシ安息香酸メチル35.4g (233ミリモル)をジメチルホルムアミド27mLに溶解させた液をゆっくりと添加し、80℃で3時間加熱撹拌した後、反応液を室温まで冷却し、メタノール270mLを加え、析出した結晶をろ過回収し、白色の結晶として目的化合物を64.5g (収率88%)得た。また化合物の同定は¹H-NMR (400MHz) およびマスペクトルにより行った。

【0077】

¹H-NMR (CDCl₃) δ 3.95 (m, 9H), 3.99 (s, 3H), 6.57 (s, 1H), 7.28 (d, 2H), 7.57 (s, 1H) 8.11 (d, 2H)

マスペクトル: m/z 347 ($M+H$)⁺

得られた化合物の融点は121~123℃であった。

【0078】

[合成例11: 例示化合物A-13の合成]

2, 4, 5-トリメトキシ安息香酸20.0g (94.3ミリモル)、トルエン100mL、ジメチルホルムアミド1mLを60℃に加熱した後、塩化チオニル12.3g (104ミリモル)をゆっくりと滴下し、60℃で3.5時間加熱撹拌した。その後、あらかじめ4-フェニルフェノール17.7g (104ミリモル)をトルエン150mLに溶解させた液をゆっくりと添加し、80℃で3時間加熱撹拌した後、反応液を室温まで冷却し、メタノール250mLを加え、析出した結晶をろ過回収し、白色の結晶として目的化合物を21.2g (収率62%)得た。また化合物の同定は¹H-NMR (400MHz) およびマスペクトルにより行った。

【0079】

¹H-NMR (CDCl₃) δ 3.93 (s, 3H), 3.96 (s, 3H), 3.99 (s, 3H), 6.59 (s, 1H), 7.26-7.75 (m, 10H)

マスペクトル: m/z 365 ($M+H$)⁺

得られた化合物の融点は131-132℃であった。

【0080】

[合成例12: 例示化合物A-14の合成]

2, 4, 5-トリメトキシ安息香酸12.9g (61ミリモル)、トルエン50mL、ジメチルホルムアミド0.6mLを60℃に加熱した後、塩化チオニル8.0g (67ミリモル)をゆっくりと滴下し、60℃で3.5時間加熱撹拌した。その後、あらかじめ4-フェニルフェノール17.7g (104ミリモル)をアセトニトリル25mLに溶解させた液をゆっくりと添加し、80℃で3時間加熱撹拌した後、反応液を室温まで冷却し、

メタノール 100 mL を加え、析出した結晶をろ過回収し、白色の結晶として目的化合物を 21.6 g (収率 93%) 得た。なお、化合物の同定はマススペクトルにより行った。

マススペクトル: m/z 381 ($M+H$)⁺

得られた化合物の融点は 91~92℃であった。

【0081】

[合成例 13: 例示化合物 A-15 の合成]

A-2 における 4-シアノフェノール 71.5 g をフェノール 56.4 g に変更する以外は同様の方法で目的化合物を得た。なお、化合物の同定は¹H-NMR およびマススペクトルにより行った。

【0082】

¹H-NMR (CDCl₃) δ 3.91 (s, 3H), 3.93 (s, 3H), 3.99 (s, 3H), 6.58 (s, 1H), 7.19-7.27 (m, 3H), 7.42 (m, 2H)

, 7.58 (s, 1H)

マススペクトル: m/z 365 ($M+H$)⁺

得られた化合物の融点は 105~108℃であった。

マススペクトル: m/z 289 ($M+H$)⁺

【0083】

[合成例 14: 例示化合物 A-16 の合成]

A-2 における 4-シアノフェノール 71.5 g を 4-メトキシフェノール 74.4 g に変更する以外は同様の方法で目的化合物を得ることができる。なお、化合物の同定は¹H-NMR およびマススペクトルにより行った。

【0084】

¹H-NMR (CDCl₃) δ 3.84 (s, 3H), 3.92 (s, 3H), 3.93 (s, 3H), 3.99 (s, 3H), 6.58 (s, 1H), 6.92 (d, 2H), 7.12 (d, 2H), 7.42 (m, 2H), 7.58 (s, 1H)

マススペクトル: m/z 319 ($M+H$)⁺

得られた化合物の融点は 102~103℃であった。

【0085】

[合成例 15: 例示化合物 A-17 の合成]

A-2 における 4-シアノフェノール 71.5 g を 4-エチルフェノール 73.3 g に変更する以外は同様の方法で目的化合物を得た。なお、化合物の同定は¹H-NMR (400 MHz) およびマススペクトルにより行った。

マススペクトル: m/z 317 ($M+H$)⁺

得られた化合物の融点は 70~71℃であった。

【0086】

[合成例 16: 例示化合物 A-24 の合成]

4-エトキシ安息香酸 27.3 g (164 ミリモル)、トルエン 108 mL、ジメチルホルムアミド 1 mL を 60℃ に加熱した後、塩化チオニル 21.5 g (181 ミリモル) をゆっくりと滴下し、60℃ で 2 時間加熱攪拌した。その後、あらかじめ 4-エトキシフェノール 25.0 g (181 ミリモル) をアセトニトリル 50 mL に溶解させた溶液をゆっくり添加し、80℃ で 4 時間加熱攪拌した後、反応液を室温まで冷却した後、メタノール 100 mL を加え、析出した結晶をろ過回収し、白色の結晶として目的化合物を 30.6 g (収率 65%) 得た。なお、化合物の同定は¹H-NMR (400 MHz) およびマススペクトルにより行った。

【0087】

¹H-NMR (CDCl₃) δ 1.48-1.59 (m, 6H), 4.05 (q, 2H), 4.10 (q, 2H), 6.89-7.00 (m, 4H), 7.10 (d, 2H), 8.12 (d, 2H)

マススペクトル: m/z 287 ($M+H$)⁺

得られた化合物の融点は113~114℃であった。

【0088】

[合成例17: 例示化合物A-25の合成]

4-エトキシ安息香酸24.7g (149ミリモル)、トルエン100mL、ジメチルホルムアミド1mLを60℃に加熱した後、塩化チオニル19.5g (164ミリモル)をゆっくりと滴下し、60℃で2時間加熱撹拌した。その後、あらかじめ4-プロポキシフェノール25.0g (165ミリモル)をアセトニトリル50mLに溶解させた溶液をゆっくり添加し、80℃で4時間加熱撹拌した後、反応液を室温まで冷却した後、メタノール100mLを加え、析出した結晶をろ過回収し、得られた固体にメタノール100mLを加え再結晶操作を行い、得られた結晶をろ過回収し、白色の結晶として目的化合物を33.9g (収率76%)得た。なお、化合物の同定は¹H-NMR (400MHz)およびマスペクトルにより行った。

【0089】

¹H-NMR (CDCl₃) δ 1.04 (t, 3H), 1.45 (t, 3H), 1.82 (q, 2H), 3.93 (q, 2H), 4.04 (q, 2H), 6.89-7.00 (m, 4H), 7.10 (d, 2H), 8.12 (d, 2H)

マスペクトル: m/z 301 (M+H)⁺

得られた化合物の融点は107℃であった。

【0090】

[合成例18: 例示化合物A-27の合成]

A-24の合成法における4-エトキシ安息香酸27.3gを4-プロポキシ安息香酸29.5gに変更する以外は同様の方法で合成した。なお、化合物の同定はマスペクトルにより行った。

マスペクトル: m/z 301 (M+H)⁺

得られた化合物の融点は88~89℃であった。

【0091】

[合成例19: 例示化合物A-28の合成]

A-25の合成法における4-エトキシ安息香酸24.7gを4-プロポキシ安息香酸26.8gに変更する以外は同様の方法で合成した。なお、化合物の同定はマスペクトルにより行った。

マスペクトル: m/z 315 (M+H)⁺

得られた化合物の融点は92℃であった。

【0092】

[合成例20: 例示化合物A-40の合成]

2, 4-ジメトキシ安息香酸20.0g (109ミリモル)、トルエン80mL、ジメチルホルムアミド0.8mLを60℃に加熱した後、塩化チオニル14.4g (121ミリモル)をゆっくりと滴下し、60℃で3.5時間加熱撹拌した。その後、あらかじめ4-フェニルフェノール20.5g (121ミリモル)をジメチルホルムアミド50mLに溶解させた溶液をゆっくり添加し、80℃で6時間加熱撹拌した後、反応液を室温まで冷却した後、メタノール100mLを加え、析出した結晶をろ過回収し、白色の結晶として目的化合物を31.7g (収率86%)得た。なお、化合物の同定はマスペクトルにより行った。

マスペクトル: m/z 335 (M+H)⁺

得られた化合物の融点は161~162℃であった。

【0093】

[合成例21: 例示化合物A-42の合成]

2, 4-ジメトキシ安息香酸30.0g (165ミリモル)、トルエン120mL、ジメチルホルムアミド1.2mLを60℃に加熱した後、塩化チオニル21.6g (181ミリモル)をゆっくりと滴下し、60℃で2時間加熱撹拌した。その後、あらかじめ4-フビドロキシ安息香酸メチル27.6g (181ミリモル)をジメチルホルムアミド40

mL に溶解させた溶液をゆっくり添加し、80℃で6時間加熱攪拌した後、反応液を室温まで冷却した後、メタノール140mLを加え、析出した結晶をろ過回収し、白色の結晶として目的化合物を24.4g(収率47%)得た。なお、化合物の同定は¹H-NMR(400MHz)およびマスペクトルにより行った。

¹H-NMR(CDC1₃) δ 3.92(m, 9H), 6.56(m, 2H), 7.27(m, 2H), 8.09(m, 3H)

【0094】

マスペクトル: m/z 317 (M+H)⁺

得られた化合物の融点は122~123℃であった。

【0095】

上記一般式(1)で表される本発明のレターデーション上昇剤のセルロースアセテート100質量部に対する含有量は0.1~20質量%であるが、1~15質量%が好ましく、2~10質量%がより好ましい。

本発明のレターデーション上昇剤は、アルコールやメチレンクロライド、ジオキソランの有機溶媒に溶解してから、セルロースアセテート溶液(ドープ)に添加するか、または直接ドープ組成中に添加してもよい。

【0096】

[セルロースアセテートフィルムの製造]

本発明のセルロースアセテートフィルムは、ソルベントキャスト法により製造する。ソルベントキャスト法では、セルロースアセテートを有機溶媒に溶解した溶液(ドープ)を用いてフィルムを製造する。

有機溶媒は、炭素原子数が3乃至12のエーテル、炭素原子数が3乃至12のケトン、炭素原子数が3乃至12のエステルおよび炭素原子数が1乃至6のハロゲン化炭化水素から選ばれる溶媒を含むことが好ましい。

エーテル、ケトンおよびエステルは、環状構造を有していてもよい。エーテル、ケトンおよびエステルの官能基(すなわち、-O-、-COO-および-COO-)のいずれかを二つ以上有する化合物も、有機溶媒として用いることができる。有機溶媒は、アルコール性水酸基のような他の官能基を有していてもよい。二種類以上の官能基を有する有機溶媒の場合、その炭素原子数はいずれかの官能基を有する溶媒の上記した好ましい炭素原子数範囲内であることが好ましい。

【0097】

炭素原子数が3乃至12のエーテル類の例には、ジイソプロピルエーテル、ジメトキシメタン、ジメトキシエタン、1,4-ジオキサン、1,3-ジオキソラン、テトラヒドロフラン、アニソールおよびフェネトールが含まれる。

炭素原子数が3乃至12のケトン類の例には、アセトン、メチルエチルケトン、ジエチルケトン、ジイソブチルケトン、シクロヘキサノンおよびメチルシクロヘキサノンが含まれる。

炭素原子数が3乃至12のエステル類の例には、エチルホルメート、プロピルホルメート、ペンチルホルメート、メチルアセテート、エチルアセテートおよびペンチルアセテートが含まれる。

二種類以上の官能基を有する有機溶媒の例には、2-エトキシエチルアセテート、2-メトキシエタノールおよび2-ブトキシエタノールが含まれる。

ハロゲン化炭化水素の炭素原子数は、1または2であることが好ましく、1であることが最も好ましい。ハロゲン化炭化水素のハロゲンは、塩素であることが好ましい。ハロゲン化炭化水素の水素原子が、ハロゲンに置換されている割合は、25乃至75モル%であることが好ましく、30乃至70モル%であることがより好ましく、35乃至65モル%であることがさらに好ましく、40乃至60モル%であることが最も好ましい。メチレンクロリドが、代表的なハロゲン化炭化水素である。

本発明の有機溶媒はメチレンクロライドとアルコールを混合して用いることが好ましく、メチレンクロライドに対するアルコールの比率は1wt%以上50%以下が好ましく、1

0 w t % 以上 4 0 w t % 以下が好ましく、1 2 w t % 以上 3 0 w t % 以下が最も好ましい。アルコールとしてはメタノール、エタノール、n-ブタノールが好ましく、2 種類以上のアルコールを混合して使用してもよい。

【0 0 9 8】

0 °C 以上の温度（常温または高温）で処理することからなる一般的な方法で、セルロースアセテート溶液を調製することができる。溶液の調製は、通常のソルベントキャスト法におけるドーブの調製方法および装置を用いて実施することができる。

セルロースアセテートの量は、得られる溶液中に 1 0 乃至 4 0 質量% 含まれるように調整する。セルロースアセテートの量は、1 0 乃至 3 0 質量% であることがさらに好ましい。有機溶媒（主溶媒）中には、後述する任意の添加剤を添加しておいてもよい。

溶液は、常温（0 乃至 4 0 °C）でセルロースアセテートと有機溶媒とを攪拌することにより調製することができる。高濃度の溶液は、加圧および加熱条件下で攪拌してもよい。具体的には、セルロースアセテートと有機溶媒とを加圧容器に入れて密閉し、加圧下で溶媒の常温における沸点以上、かつ溶媒が沸騰しない範囲の温度に加熱しながら攪拌する。

加熱温度は、通常は 4 0 °C 以上であり、好ましくは 6 0 乃至 2 0 0 °C であり、さらに好ましくは 8 0 乃至 1 1 0 °C である。

【0 0 9 9】

各成分は予め粗混合してから容器に入れてもよい。また、順次容器に投入してもよい。容器は攪拌できるように構成されている必要がある。窒素ガス等の不活性気体を注入して容器を加圧することができる。また、加熱による溶媒の蒸気圧の上昇を利用してもよい。あるいは、容器を密閉後、各成分を圧力下で添加してもよい。

加熱する場合、容器の外部より加熱することが好ましい。例えば、ジャケットタイプの加熱装置を用いることができる。また、容器の外部にプレートヒーターを設け、配管して液体を循環させることにより容器全体を加熱することもできる。

容器内部に攪拌翼を設けて、これを用いて攪拌することが好ましい。攪拌翼は、容器の壁付近に達する長さのものが好ましい。攪拌翼の末端には、容器の壁の液膜を更新するため、搔取翼を設けることが好ましい。

容器には、圧力計、温度計等の計器類を設置してもよい。容器内で各成分を溶剤中に溶解する。調製したドーブは冷却後容器から取り出すか、あるいは、取り出した後、熱交換器等を用いて冷却する。

【0 1 0 0】

冷却溶解法により、溶液を調製することもできる。冷却溶解法では、通常の溶解方法では溶解させることが困難な有機溶媒中にもセルロースアセテートを溶解させることができる。なお、通常の溶解方法でセルロースアセテートを溶解できる溶媒であっても、冷却溶解法によると迅速に均一な溶液が得られるとの効果がある。

冷却溶解法では最初に、室温で有機溶媒中にセルロースアセテートを攪拌しながら徐々に添加する。

セルロースアセテートの量は、この混合物中に 1 0 乃至 4 0 質量% 含まれるように調整することが好ましい。セルロースアセテートの量は、1 0 乃至 3 0 質量% であることがさらに好ましい。さらに、混合物中には後述する任意の添加剤を添加しておいてもよい。

【0 1 0 1】

次に、混合物を - 1 0 0 乃至 - 1 0 °C（好ましくは - 8 0 乃至 - 1 0 °C、さらに好ましくは - 5 0 乃至 - 2 0 °C、最も好ましくは - 5 0 乃至 - 3 0 °C）に冷却する。冷却は、例えば、ドライアイス・メタノール浴（- 7 5 °C）や冷却したジエチレングリコール溶液（- 3 0 乃至 - 2 0 °C）中で実施できる。冷却によりセルロースアセテートと有機溶媒の混合物は固化する。

冷却速度は、4 °C / 分以上であることが好ましく、8 °C / 分以上であることがさらに好ましく、1 2 °C / 分以上であることが最も好ましい。冷却速度は、速いほど好ましいが、1 0 0 0 0 °C / 秒が理論的な上限であり、1 0 0 0 °C / 秒が技術的な上限であり、そして 1 0 0 °C / 秒が実用的な上限である。なお、冷却速度は、冷却を開始する時の温度と最終

的な冷却温度との差を冷却を開始してから最終的な冷却温度に達するまでの時間で割った値である。

【0102】

さらに、これを0乃至200℃（好ましくは0乃至150℃、さらに好ましくは0乃至120℃、最も好ましくは0乃至50℃）に加熱すると、有機溶媒中にセルロースアセテートが溶解する。昇温は、室温中に放置するだけでもよく、温浴中で加熱してもよい。

加熱速度は、4℃/分以上であることが好ましく、8℃/分以上であることがさらに好ましく、12℃/分以上であることが最も好ましい。加熱速度は、速いほど好ましいが、10000℃/秒が理論的な上限であり、1000℃/秒が技術的な上限であり、そして100℃/秒が実用的な上限である。なお、加熱速度は、加熱を開始する時の温度と最終的な加熱温度との差を加熱を開始してから最終的な加熱温度に達するまでの時間で割った値である。

以上のようにして、均一な溶液が得られる。なお、溶解が不十分である場合は冷却、加熱の操作を繰り返してもよい。溶解が充分であるかどうかは、目視により溶液の外観を観察するだけで判断することができる。

【0103】

冷却溶解法においては、冷却時の結露による水分混入を避けるため、密閉容器を用いることが望ましい。また、冷却加熱操作において、冷却時に加圧し、加熱時の減圧すると、溶解時間を短縮することができる。加圧および減圧を実施するためには、耐圧性容器を用いることが望ましい。

なお、セルロースアセテート（酢化度：60.9%、粘度平均重合度：299）を冷却溶解法によりメチルアセテート中に溶解した20質量%の溶液は、示差走査熱量計（DSC）による測定によると、33℃近傍にゾル状態とゲル状態との疑似相転移点が存在し、この温度以下では均一なゲル状態となる。従って、この溶液は疑似相転移温度以上、好ましくはゲル相転移温度プラス10℃程度の温度で保つ必要がある。ただし、この疑似相転移温度は、セルロースアセテートの酢化度、粘度平均重合度、溶液濃度や使用する有機溶媒により異なる。

【0104】

調製したセルロースアセテート溶液（ドープ）から、ソルベントキャスト法によりセルロースアセテートフィルムを製造する。ドープは、ドラムまたはバンド上に流延し、溶媒を蒸発させてフィルムを形成する。流延前のドープは、固形分量が18乃至35%となるように濃度を調整することが好ましい。ドラムまたはバンドの表面は、鏡面状態に仕上げておくことが好ましい。ドープは、表面温度が10℃以下のドラムまたはバンド上に流延することが好ましい。

【0105】

ソルベントキャスト法における乾燥方法については、米国特許2336310号、同2367603号、同2492078号、同2492977号、同2492978号、同2607704号、同2739069号、同2739070号、英国特許640731号、同736892号の各明細書、特公昭45-4554号、同49-5614号、特開昭60-176834号、同60-203430号、同62-115035号の各公報に記載がある。バンドまたはドラム上での乾燥は空気、窒素などの不活性ガスを送風することにより行なうことができる。

【0106】

得られたフィルムをドラムまたはバンドから剥ぎ取り、さらに100から160℃まで逐次温度を変えた高温風で乾燥して残留溶剤を蒸発させることもできる。以上の方法は、特公平5-17844号公報に記載がある。この方法によると、流延から剥ぎ取りまでの時間を短縮することが可能である。この方法を実施するためには、流延時のドラムまたはバンドの表面温度においてドープがゲル化することが必要である。

【0107】

剥ぎ取り時の残留溶剤のメチレンクロライドとアルコールの比率は15%以上90%以

下が好ましく、25%以上85%以下がさらに好ましく、35%以上80%以下が最も好ましい。

【0108】

調整したセルロースアセテート溶液（ドープ）を用いて二層以上の流延を行いフィルム化することもできる。この場合、ソルベントキャスト法によりセルロースアセテートフィルムを作製することが好ましい。ドープは、ドラムまたはバンド上に流延し、溶媒を蒸発させてフィルムを形成する。流延前のドープは、固形分量が10乃至40%の範囲となるように濃度を調整することが好ましい。ドラムまたはバンドの表面は、鏡面状態に仕上げておくことが好ましい。

【0109】

二層以上の複数のセルロースアセテート液を流延する場合、複数のセルロースアセテート溶液を流延することが可能で、支持体の進行方向に間隔をおいて設けられた複数の流延口からセルロースアセテートを含む溶液をそれぞれ流延させて積層させながらフィルムを作製してもよい。例えば、特開昭61-158414号、特開平1-122419号、および、特開平11-198285号の各公報に記載の方法を用いることができる。また、2つの流延口からセルロースアセテート溶液を流延することによってもフィルム化することもできる。例えば、特公昭60-27562号、特開昭61-94724号、特開昭61-947245号、特開昭61-104813号、特開昭61-158413号、および、特開平6-134933号の各公報に記載の方法を用いることができる。また、特開昭56-162617号公報に記載の高粘度セルロースアセテート溶液の流れを低粘度のセルロースアセテート溶液で包み込み、その高、低粘度のセルロースアセテート溶液を同時に押し出すセルロースアセテートフィルムの流延方法を用いることもできる。

【0110】

また、二個の流延口を用いて、第一の流延口により支持体に成形したフィルムを剥ぎ取り、支持体面に接していた側に第二の流延を行うことにより、フィルムを作製することもできる。例えば、特公昭44-20235号公報に記載の方法を挙げることができる。

流延するセルロースアセテート溶液は同一の溶液を用いてもよいし、異なるセルロースアセテート溶液を用いてもよい。複数のセルロースアセテート層に機能をもたせるために、その機能に応じたセルロースアセテート溶液を、それぞれの流延口から押し出せばよい。さらに本発明のセルロースアセテート溶液は、他の機能層（例えば、接着層、染料層、帯電防止層、アンチハレーション層、紫外線吸収層、偏光層など）と同時に流延することもできる。

【0111】

従来の単層液では、必要なフィルムの厚さにするためには高濃度で高粘度のセルロースアセテート溶液を押し出すことが必要である。その場合セルロースアセテート溶液の安定性が悪くて固形物が発生し、ブツ故障となったり、平面性が不良となったりして問題となることが多かった。この問題の解決方法として、複数のセルロースアセテート溶液を流延口から流延することにより、高粘度の溶液を同時に支持体上に押し出すことができ、平面性も良化し優れた面状のフィルムが作製できるばかりでなく、濃厚なセルロースアセテート溶液を用いることで乾燥負荷の低減化が達成でき、フィルムの生産スピードを高めることができる。

【0112】

〔延伸処理〕

本発明のセルロースアセテートフィルムは、延伸処理によりレターデーションを調整することができる。更には、積極的に幅方向に延伸する方法もあり、例えば、特開昭62-115035号、特開平4-152125号、特開平4-284211号、特開平4-298310号、および特開平11-48271号の各公報などに記載されている。この方法では、セルロースアセテートフィルムの面内レターデーション値を高い値とするために、製造したフィルムが延伸される。

フィルムの延伸は、常温または加熱条件下で実施する。加熱温度は、フィルムのガラス

転移温度以下であることが好ましい。フィルムの延伸は、縦あるいは横だけの一軸延伸でもよく同時あるいは逐次2軸延伸でもよい。延伸は1~200%の延伸が行われる。好ましくは1~100%の延伸が、特に好ましくは1から50%延伸を行う。光学フィルムの複屈折は幅方向の屈折率が長さ方向の屈折率よりも大きくなることが好ましい。従って幅方向により多く延伸することが好ましい。また、延伸処理は製膜工程の途中で行ってもよいし、製膜して巻き取った原反を延伸処理しても良い。前者の場合には残留溶剂量を含んだ状態で延伸を行っても良く、残留溶剂量が2乃至40%で好ましく延伸することができる。

【0113】

セルロースアセテートフィルムには機械的物性を改良するために、以下の可塑剤を用いることができる。可塑剤としては、リン酸エステルまたはカルボン酸エステルが用いられる。リン酸エステルの例には、トリフェニルフォスフェート (TPP) およびトリクレジルホスフェート (TCP) が含まれる。カルボン酸エステルとしては、フタル酸エステルおよびクエン酸エステルが代表的である。フタル酸エステルの例には、ジメチルフタレート (DMP)、ジエチルフタレート (DEP)、ジブチルフタレート (DBP)、ジオクチルフタレート (DOP)、ジフェニルフタレート (DPP) およびジエチルヘキシルフタレート (DEHP) が含まれる。クエン酸エステルの例には、O-アセチルクエン酸トリエチル (OACTE) およびO-アセチルクエン酸トリブチル (OACTB) が含まれる。その他のカルボン酸エステルの例には、オレイン酸ブチル、リシノール酸メチルアセチル、セバシン酸ジブチル、種々のトリメリット酸エステルが含まれる。フタル酸エステル系可塑剤 (DMP、DEP、DBP、DOP、DPP、DEHP) が好ましく用いられる。DEPおよびDPPが特に好ましい。

可塑剤の添加量は、セルロースアセテートの量の0.1乃至25質量%であることが好ましく、1乃至20質量%であることがさらに好ましく、3乃至15質量%であることが最も好ましい。

【0114】

セルロースアセテートフィルムには、劣化防止剤 (例、酸化防止剤、過酸化分解剤、ラジカル禁止剤、金属不活性化剤、酸捕獲剤、アミン) を添加してもよい。劣化防止剤については、特開平3-199201号、同5-1907073号、同5-194789号、同5-271471号、同6-107854号の各公報に記載がある。劣化防止剤の添加量は、調製する溶液 (ドープ) の0.01乃至1質量%であることが好ましく、0.01乃至0.2質量%であることがさらに好ましい。添加量が上記範囲であると、劣化防止剤の効果を得られ、フィルム表面へのブリードアウト (滲み出し) も認められないため好ましい。特に好ましい劣化防止剤の例としては、ブチル化ヒドロキシトルエン (BHT)、トリベンジルアミン (TBA) を挙げることができる。

【0115】

[マット剤微粒子]

本発明のセルロースアセテートフィルムには、マット剤として微粒子を加えることが好ましい。本発明に使用される微粒子としては、二酸化珪素、二酸化チタン、酸化アルミニウム、酸化ジルコニウム、炭酸カルシウム、炭酸カルシウム、タルク、クレイ、焼成カオリン、焼成珪酸カルシウム、水和ケイ酸カルシウム、ケイ酸アルミニウム、ケイ酸マグネシウム及びリン酸カルシウムを挙げることができる。微粒子はケイ素を含むものが濁度が低くなる点で好ましく、特に二酸化珪素が好ましい。二酸化珪素の微粒子は、1次平均粒子径が20nm以下であり、かつ見かけ比重が70g/リットル以上であるものが好ましい。1次粒子の平均径が5~16nmと小さいものがフィルムのヘイズを下げることでより好ましい。見かけ比重は90~200g/リットル以上が好ましく、100~200g/リットル以上がさらに好ましい。見かけ比重が大きい程、高濃度の分散液を作ることが可能になり、ヘイズ、凝集物が良化するため好ましい。

【0116】

これらの微粒子は、通常平均粒子径が0.1~3.0μmの2次粒子を形成し、これら

の微粒子はフィルム中では、1次粒子の凝集体として存在し、フィルム表面に0.1~3.0 μm の凹凸を形成させる。2次平均粒子径は0.2 μm 以上1.5 μm 以下が好ましく、0.4 μm 以上1.2 μm 以下がさらに好ましく、0.6 μm 以上1.1 μm 以下が最も好ましい。1次、2次粒子径はフィルム中の粒子を走査型電子顕微鏡で観察し、粒子に外接する円の直径をもって粒径とした。また、場所を変えて粒子200個を観察し、その平均値をもって平均粒子径とした。

【0117】

二酸化珪素の微粒子は、例えば、アエロジルR972、R972V、R974、R812、200、200V、300、R202、OX50、TT600（以上日本アエロジル（株）製）などの市販品を使用することができる。酸化ジルコニウムの微粒子は、例えば、アエロジルR976及びR811（以上日本アエロジル（株）製）の商品名で市販されており、使用することができる。

【0118】

これらの中でアエロジル200V、アエロジルR972Vが1次平均粒子径が20nm以下であり、かつ見かけ比重が70g/リットル以上である二酸化珪素の微粒子であり、光学フィルムの濁度を低く保ちながら、摩擦係数をさげる効果が大きいため特に好ましい。

【0119】

本発明において2次平均粒子径の小さな粒子を有するセルロースアセテートフィルムを得るために、微粒子の分散液を調製する際にいくつかの手法が考えられる。例えば、溶剤と微粒子を攪拌混合した微粒子分散液をあらかじめ作成し、この微粒子分散液を別途用意した少量のセルロースアセテート溶液に加えて攪拌溶解し、さらにメインのセルロースアセテートドープ液と混合する方法がある。この方法は二酸化珪素微粒子の分散性がよく、二酸化珪素微粒子が更に再凝集しにくい点で好ましい調製方法である。ほかにも、溶剤に少量のセルロースエステルを加え、攪拌溶解した後、これに微粒子を加えて分散機で分散を行いこれを微粒子添加液とし、この微粒子添加液をインラインミキサーでドープ液と十分混合する方法もある。本発明はこれらの方法に限定されないが、二酸化珪素微粒子を溶剤などと混合して分散するときの二酸化珪素の濃度は5~30質量%が好ましく、10~25質量%が更に好ましく、15~20質量%が最も好ましい。分散濃度が高い方が添加量に対する液濁度は低くなり、ヘイズ、凝集物が良化するため好ましい。最終的なセルロースアセテートのドープ溶液中でのマット剤の添加量は1m²あたり0.01~1.0gが好ましく、0.03~0.3gが更に好ましく、0.08~0.16gが最も好ましい。

【0120】

使用される溶剤は低級アルコール類としては、好ましくはメチルアルコール、エチルアルコール、プロピルアルコール、イソプロピルアルコール、ブチルアルコール等が挙げられる。低級アルコール以外の溶媒としては特に限定されないが、セルロースエステルの製膜時に用いられる溶剤を用いることが好ましい。

【0121】

本発明に用いるセルロースアセテートフィルムの製造に用いる巻き取り機は一般的に使用されているものでよく、定テンション法、定トルク法、テーパーテンション法、内部応力一定のプログラムテンションコントロール法などの巻き取り方法で巻き取ることができる。

【0122】

[セルロースアセテートフィルムのガラス転移温度]

セルロースアセテートフィルムのガラス転移温度の測定はJIS規格K7121記載の方法によりおこなうことができる。

本発明のセルロースアセテートフィルムのガラス転移温度は80℃以上200℃以下が好ましく、100℃以上170℃以下がさらに好ましい。ガラス転移温度は可塑剤、溶剤等の低分子化合物を含有させることにより低下させることが可能である。

【0123】

[フィルムの厚み]

本発明のセルロースアセテートフィルムの厚み(乾燥膜厚)は、 $40\mu\text{m}$ 以上 $110\mu\text{m}$ 以下が好ましく、 $50\mu\text{m}$ 以上 $100\mu\text{m}$ がさらに好ましい。

【0124】

[フィルムのレターデーション]

フィルムの R_e レターデーション値および R_{th} レターデーション値は、それぞれ、下記式(I)および(II)で定義される。

$$(I) \quad R_e = (n_x - n_y) \times d$$

$$(II) \quad R_{th} = \{ (n_x + n_y) / 2 - n_z \} \times d$$

式(I)および(II)において、 n_x は、フィルム面内の遅相軸方向(屈折率が最大となる方向)の屈折率である。

式(I)および(II)において、 n_y は、フィルム面内の進相軸方向(屈折率が最小となる方向)の屈折率である。

式(II)において、 n_z は、フィルムの厚み方向の屈折率である。

式(I)および(II)において、 d は、単位を nm とするフィルムの厚さである。

【0125】

本発明のセルロースアセテートフィルムの R_e は $20 \sim 200\text{nm}$ が好ましく $25 \sim 100\text{nm}$ がさらに好ましく、 $30 \sim 80\text{nm}$ が最も好ましい。また、 R_{th} は $70\text{nm} \sim 400\text{nm}$ が好ましく、 $90\text{nm} \sim 350\text{nm}$ がさらに好ましく、 $110\text{nm} \sim 320\text{nm}$ が最も好ましい。

また、 R_{th}/R_e 比は1以上10以下が好ましく、2以上9以下がさらに好ましい。

【0126】

R_e 及び R_{th} の幅方向の変動は5%以内であることが好ましい。

また、フィルムの遅相軸と流延方向の成す角度は 85° 以上 95° 以下であり、かつ幅方向における角度の変動幅は 5° 以下であることが好ましい。

【0127】

[セルロースアセテートフィルムの表面処理]

セルロースアセテートフィルムは、表面処理を施すことが好ましい。具体的方法としては、コロナ放電処理、グロー放電処理、火炎処理、酸処理、アルカリ処理または紫外線照射処理が挙げられる。また、特開平7-333433号公報に記載のように、下塗り層を設けることも好ましい。

偏光板の透明保護膜として使用する場合、偏光子との接着性の観点から、酸処理またはアルカリ処理、すなわちセルロースアセテートに対するケン化処理を実施することが特に好ましい。

表面エネルギーは 55mN/m 以上であることが好ましく、 60mN/m 以上 75mN/m 以下であることが更に好ましい。

【0128】

以下、アルカリケン化処理を例に、具体的に説明する。

セルロースアセテートフィルムのアルカリケン化処理は、フィルム表面をアルカリ溶液に浸漬した後、酸性溶液で中和し、水洗して乾燥するサイクルで行われることが好ましい。

アルカリ溶液としては、水酸化カリウム溶液、水酸化ナトリウム溶液が挙げられ、水酸化イオンの規定濃度は 0.1 乃至 3.0N の範囲にあることが好ましく、 0.5 乃至 2.0N の範囲にあることがさらに好ましい。アルカリ溶液温度は、室温乃至 90°C の範囲にあることが好ましく、 40 乃至 70°C の範囲にあることがさらに好ましい。

【0129】

固体の表面エネルギーは、「ぬれの基礎と応用」(リアライズ社 1989.12.10発行)に記載のように接触角法、湿潤熱法、および吸着法により求めることができる。本発明のセルロースアセテートフィルムの場合、接触角法を用いることが好ましい。

具体的には、表面エネルギーが既知である2種の溶液をセルロースアセテートフィルムに滴下し、液滴の表面とフィルム表面との交点において、液滴に引いた接線とフィルム表面のなす角で、液滴を含む方の角を接触角と定義し、計算によりフィルムの表面エネルギーを算出できる。

【0130】

[セルロースアセテートフィルムの含水率]

セルロースアセテートフィルムの吸水率は一定温湿度における平衡含水率を測定することにより評価することができる。平衡含水率は一定温湿度に24時間放置した後、平衡に達した試料の水分量をカルフィッシャー法で測定し、水分量(g)を試料重量(g)で除して算出したものである。

本発明のセルロースアセテートフィルムの25℃80%における平衡含水率は3重量%以下が好ましく、2.5重量%以下がさらに好ましく、2重量%以下が最も好ましい。

【0131】

[透湿度]

透湿度はJIS Z 0208に記載の方法に則り、各試料の透湿度を測定し、面積1m²あたり24時間で蒸発する水分量(g)として算出する。

セルロースアセテートフィルムの透湿度は様々な方法により調節可能である。

セルロースアセテートフィルムに疎水性化合物を添加し、セルロースアセテートフィルムの吸水率を低下させることにより透湿度を低下させることができる。

JIS Z 0208、条件Aの方法で測定した本発明のセルロースアセテートフィルムの透湿度は、20g/m²以上250g/m²以下が好ましく、40g/m²以上225g/m²以下がさらに好ましく、100g/m²以上200g/m²以下が最も好ましい。

【0132】

[吸湿膨張係数]

吸湿膨張係数は、一定温度下において相対湿度を変化させた時の試料の長さの変化量を示す。

額縁状の透過率上昇を防止するために、セルロースアセテートフィルムの吸湿膨張係数は、 $30 \times 10^{-5} / \% RH$ 以下とすることが好ましく、 $15 \times 10^{-5} / \% RH$ 以下とすることが更に好ましく、 $10 \times 10^{-5} / \% RH$ 以下とすることが最も好ましい。また、吸湿膨張係数は小さい方が好ましいが、通常は、 $1.0 \times 10^{-5} / \% RH$ 以上の値である。

吸湿膨張係数の測定方法について以下に示す。作製したポリマーフィルム(位相差板)から幅5mm、長さ20mmの試料を切り出し、片方の端を固定して25℃、20%RH(R0)の雰囲気下におろ下げた。他方の端に0.5gの重りをおろ下げ、10分間放置し長さ(L0)を測定した。次に、温度は25℃のまま、湿度を80%RH(R1)にして、長さ(L1)を測定した。吸湿膨張係数は下式により算出した。測定は同一試料につき10サンプル行い、平均値を採用した。

吸湿膨張係数 $[/\% RH] = \{ (L1 - L0) / L0 \} / (R1 - R0)$

【0133】

上記吸湿による寸度変化を小さくするには、製膜時の残留溶剂量を低くしポリマーフィルム中の自由体積を小さくすることが好ましい。

残留溶剤を減らすための一般的手法は、高温かつ長時間で乾燥することであるが、あまり長時間であると、当然のことながら生産性が落ちる。従ってセルロースアセテートフィルムに対する残留溶剤の量は、0.01乃至1質量%の範囲にあることが好ましく、0.02乃至0.07質量%の範囲にあることがさらに好ましく、0.03乃至0.05質量%の範囲にあることが最も好ましい。

上記残留溶剤量を制御することにより、光学補償能を有する偏光板を安価に高い生産性で製造することができる。

【0134】

残留溶剂量は、一定量の試料をクロロフォルムに溶解し、ガスクロマトグラフ(GC18A、島津製作所(株)製)を用いて測定した。

溶液流延法では、ポリマー材料を有機溶媒に溶解した溶液（ドープ）を用いてフィルムを製造する。溶液流延法での乾燥は、後述するように、ドラム（またはバンド）面での乾燥と、フィルム搬送時の乾燥に大きく分かれる。ドラム（またはバンド）面での乾燥時には、使用している溶剤の沸点を越えない温度（沸点を越えると泡となる）でゆっくりと乾燥させることが好ましい。また、フィルム搬送時の乾燥は、ポリマー材料のガラス転移点 $\pm 30^{\circ}\text{C}$ 、更に好ましくは $\pm 20^{\circ}\text{C}$ で行うことが好ましい。

【0135】

また、上記吸湿による寸度変化を小さくする別な方法として、疎水基を有する化合物を添加することが好ましい。疎水基を有する素材としては、分子中にアルキル基やフェニル基のような疎水基を有する素材であれば特に制限はないが、前記のセルロースアセテートフィルムに添加する可塑剤や劣化防止剤の中で該当する素材が特に好ましく用いられる。これら好ましい素材の例としては、トリフェニルフォスフェート（TPP）、トリベンジルアミン（TBA）などを挙げることができる。

これらの疎水基を有する化合物の添加量は、調整する溶液（ドープ）に対して0.01乃至30質量%の範囲にあることが好ましく、0.1乃至20質量%の範囲にあることがさらに好ましい。

【0136】

[寸度変化率]

セルロースアセテートフィルムの寸度変化率はピンゲージにより一定温度での経時前後の寸度変化を測定し、下記式により算出することができる。

$$\text{寸度変化率}(\%) = [(L2 - L1) / L1] \times 100$$

式中、L1は経時前の寸度を、L2は経時後の寸度を表す。

本発明のセルロースアセテートフィルムの 90°C 24 h 経時での寸度変化率は、 -0.5% 以上 0.5% 以下が好ましく、 -0.3% 以上 0.3% 以下がさらに好ましく、 -0.2% 以上 0.2% 以下が最も好ましい。

【0137】

[セルロースアセテートフィルムの弾性率]

セルロースアセテートフィルムの弾性率は引っ張り試験により求めることができる。本発明のセルロースアセテートフィルムは幅方向あるいは流延方向の少なくともひとつの方向が 1.0 GPa 以上 6.0 GPa 以下が好ましく、 2.0 GPa 以上 5.5 GPa 以下がさらに好ましく、 2.5 GPa 以上 5.0 GPa 以下が最も好ましい。

【0138】

[光弾性]

本発明のセルロースアセテートフィルムの光弾性係数は $60 \times 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{N}$ 以下が好ましく、 $20 \times 10^{-8} \text{ cm}^2$ がさらに好ましい。光弾性係数はエリプソメーターにより求めることができる。

【0139】

(偏光板の構成)

まず、本発明の偏光板を構成する保護フィルム、偏光子について説明する。

本発明の偏光板は、偏光子の両側に保護フィルムが貼り合わされてなる偏光板であり、保護フィルムの少なくとも1枚が本発明のセルロースアセテートフィルムであることが好ましい。

また、偏光子や保護フィルム以外にも、粘着剤層、セパレートフィルム、保護フィルムを構成要素として有していても構わない。さらに、保護フィルムの表面に、ハードコート層、防眩層、および反射防止層等を設けることが好ましい。これらの層については後述する。

【0140】

(1) 保護フィルム

本発明の偏光板は偏光子の両側に1ずつ合計2枚の保護フィルムを有し、少なくとも1枚は本発明のセルロースアセテートフィルムである。また、2枚の保護フィルムのうち、

少なくとも一枚は位相差フィルムとしての機能を合わせてもつことが好ましい。液晶表示装置に本発明の偏光板を用いる場合、液晶セルの両側に配置される二枚の偏光板の少なくとも一方が、本発明の偏光板であることが好ましい。

本発明において用いられる保護フィルムはノルボルネン樹脂、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリカーボネート、ポリスチレン、ポリアリレート、ポリスルホン、セルロースアセテートなどから製造されたポリマーフィルムであることが好ましく、セルロースアシレートフィルムであることが最も好ましい。

【0141】

(2) 偏光子

本発明の偏光子は、ポリビニルアルコール (PVA) と二色性分子から構成することが好ましいが、特開平 11-248937 に記載されているように PVA やポリ塩化ビニルを脱水、脱塩素することによりポリエン構造を生成し、これを配向させたポリビニレン系偏光子も使用することができる。

【0142】

PVA は、ポリ酢酸ビニルをケン化したポリマー素材であるが、例えば不飽和カルボン酸、不飽和スルホン酸、オレフィン類、ビニルエーテル類のような酢酸ビニルと共重合可能な成分を含有しても構わない。また、アセトアセチル基、スルホン酸基、カルボキシル基、オキシアルキレン基等を含有する変性 PVA も用いることができる。

PVA のケン化度は特に限定されないが、溶解性等の観点から 80~100mol% が好ましく、90~100mol% が特に好ましい。また PVA の重合度は特に限定されないが、1000~10000 が好ましく、1500~5000 が特に好ましい。

PVA のシンジオタクティシティーは特許 2978219 号に記載されているように耐久性を改良するため 55% 以上が好ましいが、特許第 3317494 号に記載されている 45~52.5% も好ましく用いることができる。

【0143】

PVA はフィルム化した後、二色性分子を導入して偏光子を構成することが好ましい。PVA フィルムの製造方法は、PVA 系樹脂を水又は有機溶媒に溶解した原液を流延して成膜する方法が一般に好ましく用いられる。原液中のポリビニルアルコール系樹脂の濃度は、通常 5~20 質量% であり、この原液を流延法により製膜することによって、膜厚 10~200 μm の PVA フィルムを製造できる。PVA フィルムの製造は、特許第 3342516 号、特開平 09-328593 号、特開 2001-302817 号、特開 2002-144401 号を参考にして行うことができる。

PVA フィルムの結晶化度は、特に限定されないが、特許第 3251073 号に記載されている平均結晶化度 (Xc) 50~75 質量% や、面内の色相バラツキを低減させるため、特開 2002-236214 号に記載されている結晶化度 38% 以下の PVA フィルムを用いることができる。

【0144】

PVA フィルムの複屈折 (Δn) は小さいことが好ましく、特許第 3342516 号に記載されている複屈折が 1.0×10^{-3} 以下の PVA フィルムを好ましく用いることができる。但し、特開 2002-228835 号に記載されているように、PVA フィルムの延伸時の切断を回避しながら高偏光度を得るため、PVA フィルムの複屈折を 0.02 以上 0.01 以下としてもよいし、特開 2002-060505 号に記載されているように $(n_x + n_y) / 2 - n_z$ の値を 0.0003 以上 0.01 以下としてもよい。PVA フィルムのレターデーション (面内) は 0 nm 以上 100 nm 以下が好ましく、0 nm 以上 50 nm 以下がさらに好ましい。また、PVA フィルムの Rth (膜厚方向) は 0 nm 以上 500 nm 以下が好ましく、0 nm 以上 300 nm 以下がさらに好ましい。

【0145】

この他、本発明の偏光板には、特許 3021494 号に記載されている 1、2-グリコール結合量が 1.5 モル% 以下の PVA フィルム、特開 2001-316492 号に記載されている 5 μm 以上の光学的異物が 100 cm^2 当たり 500 個以下である PVA フィ

ルム、特開 2002-030163 号に記載されているフィルムの TD 方向の熱水切断温度斑が 1.5℃ 以下である PVA フィルム、さらにグリセリンなどの 3~6 価の多価アルコールを 1~100 質量部したり、特開平 06-289225 号に記載されている可塑剤を 15 質量% 以上混合した溶液から製膜した PVA フィルムを好ましく用いることができる。

【0146】

PVA フィルムの延伸前のフィルム膜厚は特に限定されないが、フィルム保持の安定性、延伸の均質性の観点から、1 μ m~1mm が好ましく、20~200 μ m が特に好ましい。特開 2002-236212 号に記載されているように水中において 4 倍から 6 倍の延伸を行った時に発生する応力が 10N 以下となるような薄い PVA フィルムを使用してもよい。

【0147】

二色性分子は I_3^- や I_5^- などの高次のヨウ素イオンもしくは二色性染料を好ましく使用することができる。本発明では高次のヨウ素イオンが特に好ましく使用される。高次のヨウ素イオンは、「偏光板の応用」永田良編、CMC 出版や工業材料、第 28 巻、第 7 号、p. 39~p. 45 に記載されているようにヨウ素をヨウ化カリウム水溶液に溶解した液および／またはホウ酸水溶液に PVA を浸漬し、PVA に吸着・配向した状態で生成することができる。

【0148】

二色性分子として二色性染料を用いる場合は、アゾ系色素が好ましく、特にビスアゾ系とトリスアゾ系色素が好ましい。二色性染料は水溶性のものが好ましく、このため二色性分子にスルホン酸基、アミノ基、水酸基などの親水性置換基が導入され、遊離酸、あるいはアルカリ金属塩、アンモニウム塩、アミン類の塩として好ましく用いられる。

【0149】

このような二色性染料の具体例としては、例えば、C. I. Direct Red 7、Congo Red (C. I. Direct Red 28)、C. I. Direct Violet 12、C. I. Direct Blue 90、C. I. Direct Blue 22、C. I. Direct Blue 1、C. I. Direct Blue 151、C. I. Direct Green 1 等のベンジジン系、C. I. Direct Yellow 44、C. I. Direct Red 23、C. I. Direct Red 79 等のジフェニル尿素系、C. I. Direct Yellow 12 等のスチルベン系、C. I. Direct Red 31 等のジナフチルアミン系、C. I. Direct Red 81、C. I. Direct Violet 9、C. I. Direct Blue 78 等の J 酸系を挙げることができる。

【0150】

これ以外にも、C. I. Direct Yellow 8、C. I. Direct Yellow 28、C. I. Direct Yellow 86、C. I. Direct Yellow 87、C. I. Direct Yellow 142、C. I. Direct Orange 26、C. I. Direct Orange 39、C. I. Direct Orange 72、C. I. Direct Orange 106、C. I. Direct Orange 107、C. I. Direct Red 2、C. I. Direct Red 39、C. I. Direct Red 83、C. I. Direct Red 89、C. I. Direct Red 240、C. I. Direct Red 242、C. I. Direct Red 247、C. I. Direct Violet 48、C. I. Direct Violet 51、C. I. Direct Violet 98、C. I. Direct Blue 15、C. I. Direct Blue 67、C. I. Direct Blue 71、C. I. Direct Blue 98、C. I. Direct Blue 168、C. I. Direct Blue 202、C. I. Direct Blue 236、C. I. Direct Bl

ue 249、C. I. Direct Blue 270、C. I. Direct Green 59、C. I. Direct Green 85、C. I. Direct Brown 44、C. I. Direct Brown 106、C. I. Direct Brown 195、C. I. Direct Brown 210、C. I. Direct Brown 223、C. I. Direct Brown 224、C. I. Direct Black 1、C. I. Direct Black 17、C. I. Direct Black 19、C. I. Direct Black 54等が、さらに特開昭62-70802号、特開平1-161202号、特開平1-172906号、特開平1-172907号、特開平1-183602号、特開平1-248105号、特開平1-265205号、特開平7-261024号、の各公報記載の二色性染料等も好ましく使用することができる。各種の色相を有する二色性分子を製造するため、これらの二色性染料は2種以上を配合してもかまわない。二色性染料を用いる場合、特開2002-082222号に記載されているように吸着厚みが4 μm 以上であってもよい。

【0151】

フィルム中の該二色性分子の含有量は、少なすぎると偏光度が低く、また、多すぎても単板透過率が低下することから通常、フィルムのマトリックスを構成するポリビニルアルコール系重合体に対して、0.01質量%から5質量%の範囲に調整される。

偏光子の好ましい膜厚としては、5 μm ~40 μm が好ましく、さらに好ましくは10 μm ~30 μm である。偏光子の厚さと後述する保護フィルムの厚さの比を、特開2002-174727号に記載されている $0.01 \leq A$ (偏光子膜厚) / B (保護フィルム膜厚) ≤ 0.16 範囲とすることも好ましい。

保護フィルムの遅相軸と偏光子の吸収軸の交差角は、任意の値でよいが、平行もしくは $45 \pm 20^\circ$ の方位角であることが好ましい。

【0152】

(偏光板の製造工程)

次に、本発明の偏光板の製造工程について説明する。

本発明における偏光板の製造工程は、膨潤工程、染色工程、硬膜工程、延伸工程、乾燥工程、保護フィルム貼り合わせ工程、貼り合わせ後乾燥工程から構成されることが好ましい。染色工程、硬膜工程、延伸工程の順序を任意に変えること、また、いくつかの工程を組み合わせると同時に進行しても構わない。また、特許第3331615に記載されているように、硬膜工程の後に水洗することも好ましく行うことができる。

【0153】

本発明では、膨潤工程、染色工程、硬膜工程、延伸工程、乾燥工程、保護フィルム貼り合わせ工程、貼り合わせ後乾燥工程を記載の順序で逐次行うことが特に好ましい。また、前述の工程中あるいは後にオンライン面状検査工程を設けても構わない。

【0154】

膨潤工程は、水のみで行うことが好ましいが、特開平10-153709に記載されているように、光学性能の安定化及び、製造ラインでの偏光板基材のシワ発生回避のために、偏光板基材をホウ酸水溶液により膨潤させて、偏光板基材の膨潤度を管理することもできる。

また、膨潤工程の温度、時間は、任意に定めることができるが、10℃以上60℃以下、5秒以上2000秒以下が好ましい。

染色工程は、特開2002-86554に記載の方法を用いることができる。また、染色方法としては浸漬だけでなく、ヨウ素あるいは染料溶液の塗布あるいは噴霧等、任意の手段が可能である。また、特開2002-290025号に記載されているように、ヨウ素の濃度、染色浴温度、浴中の延伸倍率、および浴中の浴液を攪拌させながら染色させる方法を用いてもよい。

【0155】

二色性分子として高次のヨウ素イオンを用いる場合、高コントラストな偏光板を得るためには、染色工程はヨウ素をヨウ化カリウム水溶液に溶解した液を用いることが好ましい。

。この場合のヨウ素-ヨウ化カリウム水溶液のヨウ素は0.05~20 g/l、ヨウ化カリウムは3~200 g/l、ヨウ素とヨウ化カリウムの質量比は1~2000が好ましい範囲である。染色時間は10~1200秒が好ましく、液温度は10~60℃が好ましい。さらに好ましくは、ヨウ素は0.5~2 g/l、ヨウ化カリウムは30~120 g/l、ヨウ素とヨウ化カリウムの質量比は30~120がよく、染色時間は30~600秒、液温度は20~50℃がよい。

また、特許第3145747号に記載されているように、染色液にホウ酸、ホウ砂等のホウ素系化合物を添加しても良い。

【0156】

硬膜工程は、架橋剤溶液に浸漬、または溶液を塗布して架橋剤を含ませるのが好ましい。また、特開平11-52130に記載されているように、硬膜工程を数回に分けて行うこともできる。

【0157】

架橋剤としては米国再発行特許第232897号に記載のものが使用でき、特許第3357109号に記載されているように、寸法安定性を向上させるため、架橋剤として多価アルデヒドを使用することもできるが、ホウ酸類が最も好ましく用いられる。硬膜工程に用いる架橋剤としてホウ酸を用いる場合には、ホウ酸-ヨウ化カリウム水溶液に金属イオンを添加しても良い。金属イオンとしては塩化亜鉛が好ましいが、特開2000-35512に記載されているように、塩化亜鉛の代わりに、ヨウ化亜鉛などのハロゲン化亜鉛、硫酸亜鉛、酢酸亜鉛などの亜鉛塩を用いることもできる。

【0158】

本発明では、塩化亜鉛を添加したホウ酸-ヨウ化カリウム水溶液を作製し、PVAフィルムを浸漬させて硬膜を行うことが好ましく行われる。ホウ酸は1~100 g/l、ヨウ化カリウムは1~120 g/l、塩化亜鉛は0.01~10 g/l、硬膜時間は10~1200秒が好ましく、液温度は10~60℃が好ましい。さらに好ましくは、ホウ酸は10~80 g/l、ヨウ化カリウムは5~100 g/l、塩化亜鉛は0.02~8 g/l、硬膜時間は30~600秒がよく、液温度は20~50℃がよい。

【0159】

延伸工程は、米国特許2,454,515などに記載されているような、縦一軸延伸方式、もしくは特開2002-86554に記載されているようなテンター方式を好ましく用いることができる。好ましい延伸倍率は2倍以上12倍以下であり、さらに好ましくは3倍以上10倍以下である。また、延伸倍率と原反厚さと偏光子厚さの関係は特開2002-040256号に記載されている(保護フィルム貼合後の偏光子膜厚/原反膜厚)×(全延伸倍率)>0.17としたり、最終浴を出た時の偏光子の幅と保護フィルム貼合時の偏光子幅の関係は特開2002-040247号に記載されている $0.80 \leq (\text{保護フィルム貼合時の偏光子幅} / \text{最終浴を出た時の偏光子の幅}) \leq 0.95$ とすることも好ましく行うことができる。

【0160】

乾燥工程は、特開2002-86554で公知の方法を使用できるが、好ましい温度範囲は30℃~100℃であり、好ましい乾燥時間は30秒~60分である。また、特許第3148513号に記載されているように、水中退色温度を50℃以上とするような熱処理を行ったり、特開平07-325215号や特開平07-325218号に記載されているように温湿度管理した雰囲気中でエージングすることも好ましく行うことができる。

【0161】

保護フィルム貼り合わせ工程は、乾燥工程を出た前述の偏光子の両面を2枚の保護フィルムで貼合する工程である。貼合直前に接着液を供給し、偏光子と保護フィルムを重ね合わせるように、一對のロールで貼り合わせる方法が好ましく使用される。また、特開2001-296426及び特開2002-86554に記載されているように、偏光子の延伸に起因するレコードの溝状の凹凸を抑制するため、貼り合わせ時の偏光子の水分率を調整することが好ましい。本発明では0.1%~30%の水分率が好ましく用いられる。

【0162】

偏光子と保護フィルムとの接着剤は特に限定されないが、PVA系樹脂（アセトアセチル基、スルホン酸基、カルボキシル基、オキシアルキレン基等の変性PVAを含む）やホウ素化合物水溶液等が挙げられ、中でもPVA系樹脂が好ましい。接着剤層厚みは乾燥後に0.01～5 μmが好ましく、0.05～3 μmが特に好ましい。

【0163】

また、偏光子と保護フィルムの接着力を向上させるために、保護フィルムを表面処理して親水化してから接着することが好ましく行われる。表面処理の方法は特に制限は無いが、アルカリ溶液を用いてケン化する方法、コロナ処理法など公知の方法を用いることができる。また、表面処理後にゼラチン下塗り層等の易接着層を設けても良い。特開2002-267839号に記載されているように保護フィルム表面の水との接触角は50°以下が好ましい。

貼り合わせ後乾燥条件は、特開2002-86554に記載の方法に従うが、好ましい温度範囲は30℃～100℃であり、好ましい乾燥時間は30秒～60分である。また、特開平07-325220号に記載されているように温湿度管理をした雰囲気中でエージングすることも好ましい。

【0164】

偏光子中の元素含有量は、ヨウ素0.1～3.0 g/m²、ホウ素0.1～5.0 g/m²、カリウム0.1～2.00 g/m²、亜鉛0～2.00 g/m²であることが好ましい。また、カリウム含有量は特開2001-166143号に記載されているように0.2質量%以下であってもよいし、偏光子中の亜鉛含有量を特開2000-035512号に記載されている0.04質量%～0.5質量%としてもよい。

【0165】

特許第3323255号に記載されているように、偏光板の寸法安定性をあげるために、染色工程、延伸工程および硬膜工程のいずれかの工程において有機チタン化合物および/または有機ジルコニウム化合物を添加使用し、有機チタン化合物および有機ジルコニウム化合物から選ばれた少なくとも一種の化合物を含有することもできる。また、偏光板の色相を調整するために二色性染料を添加しても良い。

【0166】

(偏光板の特性)

(1) 透過率および偏光度

本発明の偏光板の好ましい単板透過率は42.5%以上49.5%以下であるが、さらに好ましくは42.8%以上49.0%以下である。式4で定義される偏光度の好ましい範囲は99.900%以上99.999%以下であり、さらに好ましくは99.940%以上99.995%以下である。平行透過率の好ましい範囲は36%以上42%以下であり、直交透過率の好ましい範囲は、0.001%以上0.05%以下である。式5で定義される二色性比の好ましい範囲は48以上、1215以下であるが、さらに好ましくは3以上525以下である。

【0167】

上述の透過率はJIS Z 8701に基づいて定義される。

【数1】

$$T = K \int S(\lambda) y(\lambda) \tau(\lambda) d\lambda$$

ここで、K、S(λ)、y(λ)、τ(λ)は以下の通りである。

【数2】

$$(式3) \quad K = \frac{100}{\int S(\lambda) y(\lambda) d\lambda}$$

【0 1 6 8】

$S(\lambda)$: 色の表示に用いる標準光の分光分布

$y(\lambda)$: X Y Z 系における等色関数

$\tau(\lambda)$: 分光透過率

【0 1 6 9】

偏光度は下記式 4 で定義される。

【数 3】

$$(式4) \quad \text{偏光度}(\%) = 100 \times \sqrt{\frac{\text{平行透過率} - \text{直交透過率}}{\text{平行透過率} + \text{直交透過率}}}$$

【0 1 7 0】

また、二色性比は下記式 5 で定義される。

【数 4】

$$(式5) \quad \text{二色性比(Rd)} = \frac{\log \left[\frac{\text{単板透過率}}{100} \left(1 - \frac{\text{偏光度}}{100} \right) \right]}{\log \left[\frac{\text{単板透過率}}{100} \left(1 + \frac{\text{偏光度}}{100} \right) \right]}$$

【0 1 7 1】

ヨウ素濃度と単板透過率は特開 2 0 0 2 - 2 5 8 0 5 1 号に記載されている範囲であってもよい。

平行透過率は、特開 2 0 0 1 - 0 8 3 3 2 8 号や特開 2 0 0 2 - 0 2 2 9 5 0 号に記載されているように波長依存性が小さくてもよい。偏光板をクロスニコルに配置した場合の光学特性は、特開 2 0 0 1 - 0 9 1 7 3 6 号に記載されている範囲であつてもよく、平行透過率と直交透過率の関係は、特開 2 0 0 2 - 1 7 4 7 2 8 号に記載されている範囲内であつてもよい。

【0 1 7 2】

特開 2 0 0 2 - 2 2 1 6 1 8 号に記載されているように、光の波長が 4 2 0 ~ 7 0 0 nm の間での 1 0 nm 毎の平行透過率の標準偏差が 3 以下で、且つ、光の波長が 4 2 0 ~ 7 0 0 nm の間での 1 0 nm 毎の (平行透過率 / 直交透過率) の最小値が 3 0 0 以上であつてもよい。

【0 1 7 3】

偏光板の波長 4 4 0 nm における平行透過率と直交透過率、平行透過率、波長 5 5 0 nm における平行透過率と直交透過率、波長 6 1 0 nm における平行透過率と直交透過率が、特開 2 0 0 2 - 2 5 8 0 4 2 号や特開 2 0 0 2 - 2 5 8 0 4 3 号に記載された範囲とすることも好ましく行うことができる。

【0 1 7 4】

(2) 色相

本発明の偏光板の色相は、C I E 均等知覚空間として推奨されている $L^* a^* b^*$ 表色系における明度指数 L^* およびクロマティックネス指数 a^* と b^* を用いて好ましく評価される。

L^* 、 a^* 、 b^* は、上述の X、Y、Z を用い使って式 6 で定義される。

【0 1 7 5】

【数 5】

$$\begin{aligned}
 L^* &= 116(Y/Y_0)^{\frac{1}{3}} - 16 \\
 (式6) \quad a^* &= 500 \left[(X/X_0)^{\frac{1}{3}} - (Y/Y_0)^{\frac{1}{3}} \right] \\
 b^* &= 200 \left[(Y/Y_0)^{\frac{1}{3}} - (Z/Z_0)^{\frac{1}{3}} \right]
 \end{aligned}$$

【0 1 7 6】

ここで X_0 、 Y_0 、 Z_0 は照明光源の三刺激値を表し、標準光 C の場合、 $X_0 = 98.072$ 、 $Y_0 = 100$ 、 $Z_0 = 118.225$ であり、標準光 D₆₅ の場合、 $X_0 = 95.045$ 、 $Y_0 = 100$ 、 $Z_0 = 108.892$ である。

【0 1 7 7】

偏光板単枚の好ましい a^* の範囲は -2.5 以上 0.2 以下であり、さらに好ましくは -2.0 以上 0 以下である。偏光板単枚の好ましい b^* の範囲は 1.5 以上 5 以下であり、さらに好ましくは 2 以上 4.5 以下である。2 枚の偏光板の平行透過光の a^* の好ましい範囲は -4.0 以上 0 以下であり、さらに好ましくは -3.5 以上 -0.5 以下である。2 枚の偏光板の平行透過光の b^* の好ましい範囲は 2.0 以上 8 以下であり、さらに好ましくは 2.5 以上 7 以下である。2 枚の偏光板の直交透過光の a^* の好ましい範囲は -0.5 以上 1.0 以下であり、さらに好ましくは 0 以上 2 以下である。2 枚の偏光板の直交透過光の b^* の好ましい範囲は -2.0 以上 2 以下であり、さらに好ましくは -1.5 以上 0.5 以下である。

【0 1 7 8】

色相は、前述の X 、 Y 、 Z から算出される色度座標 (x , y) で評価しても良く、例えば、2 枚の偏光板の平行透過光の色度 (x_p , y_p) と直交透過光の色度 (x_c , y_c) は、特開 2 0 0 2 - 2 1 4 4 3 6 号、特開 2 0 0 1 - 1 6 6 1 3 6 号や特開 2 0 0 2 - 1 6 9 0 2 4 に記載されている範囲にしたり、色相と吸光度の関係を特開 2 0 0 1 - 3 1 1 8 2 7 号に記載されている範囲内にすることも好ましく行うことができる。

【0 1 7 9】

(3) 視野角特性

偏光板をクロスニコルに配置して波長 550 nm の光を入射させる場合の、垂直光を入射させた場合と、偏光軸に対して 45 度の方位から法線に対し 40 度の角度で入射させた場合の、透過率比や xy 色度差を特開 2 0 0 1 - 1 6 6 1 3 5 号や特開 2 0 0 1 - 1 6 6 1 3 7 号に記載された範囲とすることも好ましい。また、特開平 1 0 - 0 6 8 8 1 7 号に記載されているように、クロスニコル配置した偏光板積層体の垂直方向の光透過率 (T_0) と、積層体の法線から 60° 傾斜方向の光透過率 (T_{60}) との比 (T_{60}/T_0) を 1 0 0 0 0 以下としたり、特開 2 0 0 2 - 1 3 9 6 2 5 号に記載されているように、偏光板に法線から仰角 80 度までの任意な角度で自然光を入射させた場合に、その透過スペクトルの 520 ~ 640 nm の波長範囲において波長域 20 nm 以内における透過光の透過率差を 6 % 以下としたり、特開平 0 8 - 2 4 8 2 0 1 号に記載されている、フィルム上の任意の 1 cm 離れた場所における透過光の輝度差が 30 % 以内とすることも好ましい。

【0 1 8 0】

(4) 耐久性

(4-1) 湿熱耐久性

特開 2 0 0 1 - 1 1 6 9 2 2 号に記載されているように 60℃、90% RH の雰囲気にて 500 時間放置した場合のその前後における光透過率及び偏光度の変化率が絶対値に基づいて 3 % 以下であることが好ましい。特に光透過率の変化率は 2 % 以下、また、偏光度の

変化率は絶対値に基づいて1.0%以下、更には0.1%以下であることが好ましい。また、特開平07-077608号に記載されているように80℃、90%RH、500時間放置後の偏光度が95%以上、単体透過率が38%以上であることも好ましい。

【0181】

(4-2) ドライ耐久性

80℃、ドライ雰囲気下に500時間放置した場合のその前後における光透過率及び偏光度の変化率も絶対値に基づいて3%以下であることが好ましい。特に、光透過率の変化率は2%以下、また、偏光度の変化率は絶対値に基づいて1.0%以下、更には0.1%以下であることが好ましい。

【0182】

(4-3) その他の耐久性

さらに、特開平06-167611号に記載されているように80℃で2時間放置した後の収縮率が0.5%以下としたり、ガラス板の両面にクロスニコル配置した偏光板積層体を69℃の雰囲気中で750時間放置した後のx値及びy値が特開平10-068818号に記載されている範囲内としたり、80℃、90%RHの雰囲気中で200時間放置処理後のラマン分光法による 105 cm^{-1} 及び 157 cm^{-1} のスペクトル強度比の変化を、特開平08-094834号や特開平09-197127号に記載された範囲とすることも好ましく行うことができる。

【0183】

(5) 配向度

PVAの配向度は高い程良好な偏光性能が得られるが、偏光ラマン散乱や偏光FT-IR等の手段によって算出されるオーダーパラメーター値として0.2~1.0が好ましい範囲である。また、特開昭59-133509号に記載されているように、偏光子の全非晶領域の高分子セグメントの配向係数と占領分子の配向係数(0.75以上)との差を少なくとも0.15としたり、特開平04-204907号に記載されているように偏光子の非晶領域の配向係数が0.65~0.85としたり、 I_3^- や I_5^- の高次ヨウ素イオンの配向度を、オーダーパラメーター値として0.8~1.0とすることも好ましく行うことができる。

【0184】

(6) その他の特性

特開2002-006133号に記載されているように、80℃30分加熱したときの単位幅あたりの吸収軸方向の収縮力が 4.0 N/cm 以下としたり、特開2002-236213号に記載されているように、偏光板を70℃の加熱条件下に120時間置いた場合に、偏光板の吸収軸方向の寸法変化率及び偏光軸方向の寸法変化率を、共に $\pm 0.6\%$ 以内としたり、偏光板の水分率を特開2002-090546号に記載されているように3質量%以下とすることも好ましく行うことができる。さらに、特開2000-249832号に記載されているように延伸軸に垂直な方向の表面粗さが中心線平均粗さに基づいて $0.04\text{ }\mu\text{m}$ 以下としたり、特開平10-268294号に記載されているように透過軸方向の屈折率 n_0 を1.6より大きくしたり、偏光板の厚みと保護フィルムの厚みの関係の特開平10-111411号に記載された範囲とすることも好ましく行うことができる。

【0185】

(偏光板の機能化)

本発明の偏光板は、LCDの視野角拡大フィルム、反射型LCDに適用するための $\lambda/4$ 板等の位相差フィルム、ディスプレイの視認性向上のための反射防止フィルム、輝度向上フィルムや、ハードコート層、前方散乱層、アンチグレア(防眩)層等の機能層を有する光学フィルムと複合した機能化偏光板として好ましく使用される。

本発明の偏光板と上述の機能性光学フィルムを複合した構成の一実施態様を図1に示した。偏光板5の片側の保護フィルムとして機能性光学フィルム3を偏光子2に粘着層を介して接着しても良いし(図1(A))、偏光子2の両面に保護フィルム1a、1bを設け

た偏光板 5 に粘着層 4 を介して機能性光学フィルム 3 を接着しても良い (図 1 (B))。前者の場合、もう一方の保護フィルム 1 には任意の透明保護フィルムを使用してもよい。また、本発明の偏光板においては、保護フィルムに光学機能層を粘着層を介して貼り合わせ、機能性光学フィルム 3 として、図 1 (A) の構成とすることも好ましい。機能層や保護フィルム等の各層間の剥離強度は特開 2002-311238 号に記載されている 4.0 N/25 mm 以上とすることも好ましい。機能性光学フィルムは、目的とする機能に応じて液晶モジュール側に配置したり、液晶モジュールとは反対側、すなわち表示側もしくはバックライト側に配置することが好ましい。

【0186】

以下に本発明の偏光板と複合して使用される機能性光学フィルムについて説明する。

(1) 視野角拡大フィルム

本発明の偏光板は、TN (Twisted Nematic)、IPS (In-Plane Switching)、OCB (Optically Compensatory Bend)、VA (Vertically Aligned)、ECB (Electrically Controlled Birefringence) のような表示モードに提案されている視野角拡大フィルムと組み合わせて使用することができる。

【0187】

TN モード用の視野角拡大フィルムとしては、日本印刷学会誌第 36 巻第 3 号 (1999) p. 40~44、月刊ディスプレイ 8 月号 (2002) p. 20~24、特開平 4-229828、特開平 6-75115、特開平 6-214116 号、特開平 8-50206 等に記載された WV フィルム (富士写真フィルム (株) 製) を好ましく組み合わせて使用される。

TN モード用の視野角拡大フィルムの好ましい構成は、前述の透明なポリマーフィルム上に配向層と光学異方性層をこの順に有したものである。視野角拡大フィルムは粘着剤を介して偏光板と貼合され、用いられてよいが、SID' 00 Dig.、p. 551 (2000) に記載されているように、前記偏光子の保護フィルム的一方も兼ねて使用されることが薄手化の観点から特に好ましい。

【0188】

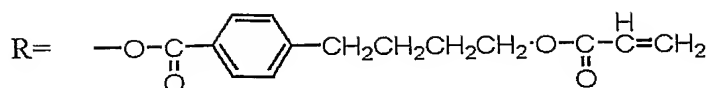
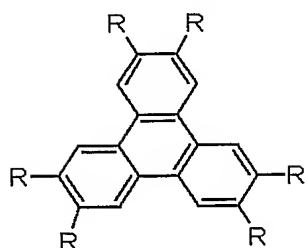
配向層は、有機化合物 (好ましくはポリマー) のラビング処理、無機化合物の斜方蒸着、マイクログループを有する層の形成のような手段で設けることができる。さらに電場の付与、磁場の付与あるいは光照射により配向機能が生じる配向層も知られているが、ポリマーのラビング処理により形成する配向層が特に好ましい。ラビング処理はポリマー層の表面を紙や布で一定方向に数回こすることにより好ましく実施される。偏光子の吸収軸方向とラビング方向は実質的に平行であることが好ましい。配向層に使用するポリマーの種類は、ポリイミド、ポリビニルアルコール、特開平 9-152509 号公報に記載された重合性基を有するポリマー等を好ましく使用することができる。配向層の厚さは 0.01 ~ 5 μm であることが好ましく、0.05 ~ 2 μm であることがさらに好ましい。

【0189】

光学異方性層は液晶性化合物を含有していることが好ましい。本発明に使用される液晶性化合物はディスコティック化合物 (ディスコティック液晶) を有していることが特に好ましい。ディスコティック液晶分子は、D-1 のトリフェニレン誘導体のように円盤状のコア部を有し、そこから放射状に側鎖が伸びた構造を有している。また、経時安定性を付与するため、熱、光等で反応する基をさらに導入することも好ましく行われる。上記ディスコティック液晶の好ましい例は特開平 8-50206 号公報に記載されている。

【0190】

【化13】



【0191】

ディスコティック液晶分子は、配向層付近ではラビング方向にプレチルト角を持ってほぼフィルム平面に平行に配向しており、反対の空気面側ではディスコティック液晶分子が面に垂直に近い形で立って配向している。ディスコティック液晶層全体としては、ハイブリッド配向を取っており、この層構造によってTNモードのTF T-LCDの視野角拡大を実現することができる。

【0192】

上記光学異方性層は、一般にディスコティック化合物及び他の化合物（更に、例えば重合性モノマー、光重合開始剤）を溶剤に溶解した溶液を配向層上に塗布し、乾燥し、次いでディスコティックネマチック相形成温度まで加熱した後、UV光の照射等により重合させ、さらに冷却することにより得られる。本発明に用いるディスコティック液晶性化合物のディスコティックネマティック液晶相－固相転移温度としては、70～300℃が好ましく、特に70～170℃が好ましい。

【0193】

また、上記光学異方性層に添加するディスコティック化合物以外の化合物としては、ディスコティック化合物と相溶性を有し、液晶性ディスコティック化合物に好ましい傾斜角の変化を与えられるか、あるいは配向を阻害しない限り、どのような化合物も使用することができる。これらの中で、重合性モノマー（例、ビニル基、ビニルオキシ基、アクリロイル基及びメタクリロイル基を有する化合物）、含フッ素トリアジン化合物等の空気界面側の配向制御用添加剤が、セルロースアセテート、セルロースアセテートプロピオネート、ヒドロキシプロピルセルロース及びセルロースアセテートブチレート等のポリマーを挙げることができる。これらの化合物は、ディスコティック化合物に対して一般に0.1～50質量%、好ましくは0.1～30質量%の添加量にて使用される。

光学異方性層の厚さは、0.1～10μmであることが好ましく、0.5～5μmであることがさらに好ましい。

【0194】

視野角拡大フィルムの好ましい態様は、透明基材フィルムとしてのセルロースアシレートフィルム、その上に設けられた配向層、および該配向層上に形成されたディスコティック液晶からなる光学異方性層から構成され、かつ光学異方性層がUV光照射により架橋されている。

【0195】

また、上記以外にも視野角拡大フィルムと本発明の偏光板を組み合わせる場合、例えば、特開平07-198942号に記載されているように板面に対し交差する方向に光軸を有して複屈折に異方性を示す位相差板と積層したり、特開2002-258052号に記載されているように保護フィルムと光学異方性層の寸法変化率が実質的に同等とすることも好ましく行うことができる。また、特開平12-258632号に記載されているように視野角拡大フィルムと貼合される偏光板の水分率を2.4%以下としたり、特開2002-267839号に記載されているように視野角拡大フィルム表面の水との接触角を70°以下とすることも好ましく行うことができる。

【0196】

I PSモード液晶セル用視野角拡大フィルムは、電界無印状態の黒表示時において、基板面に平行配向した液晶分子の光学補償および偏光板の直交透過率の視野角特性向上に用

いる。IPSモードは電界無印加状態で黒表示となり、上下一対の偏光板の透過軸は直交している。しかし斜めから観察した場合は、透過軸の交差角が 90° ではなくなり、漏れ光が生じてコントラストが低下する。本発明の偏光板をIPSモード液晶セルに用いる場合は、漏れ光を低下するため特開平10-54982号公報に記載されているような面内の位相差が0に近く、かつ厚さ方向に位相差を有する視野角拡大フィルムと好ましく組み合わせて用いられる。

【0197】

OCBモードの液晶セル用視野角拡大フィルムは、電界印加により液晶層中央部で垂直配向し、基板界面付近で傾斜配向した液晶層の光学補償を行い、黒表示の視野角特性を改善するために使用される。本発明の偏光板をOCBモード液晶セルに用いる場合は、米国特許5805253号に記載されたような円盤状の液晶性化合物をハイブリット配向させた視野角拡大フィルムと好ましく組み合わせて用いられる。

【0198】

VAモードの液晶セル用視野角拡大フィルムは、電界無印加状態で液晶分子が基板面に対して垂直配向した状態の黒表示の視野角特性を改善する。このような視野角拡大フィルムとしては特許番号第2866372号公報に記載されているような面内の位相差が0に近く、かつ厚さ方向に位相差を有するフィルムや、円盤状の化合物が基板に平行に配列したフィルムや、同じ面内レターデーション値を有する延伸フィルムを遅相軸が直交になるように積層配置したフィルムや、偏光板の斜め方向の直交透過率悪化防止のために液晶分子のような棒状化合物からなるフィルムを積層したものと好ましく組み合わせて用いられる。

また、ノルボルネン系樹脂フィルムやポリカーボネート樹脂を延伸することにより位相差を付与したのも視野角拡大フィルムあるいはその一部として好ましく用いることができる。

【0199】

(2) 位相差フィルム

本発明の偏光板は、位相差層を有することが好ましい。本発明における位相差層としては $\lambda/4$ 板が好ましく、本発明の偏光板と $\lambda/4$ 板とを積層させることで、円偏光板として使用することができる。円偏光板は入射した光を円偏光に変換する機能を有しており、反射型液晶表示装置やECBモードなどの半透過型液晶表示装置、あるいは有機EL素子等に好ましく利用されている。

【0200】

本発明に用いる $\lambda/4$ 板は、可視光の波長の範囲においてほぼ完全な円偏光を得るため、可視光の波長の範囲において概ね波長の $1/4$ のレターデーション(Re)を有する位相差フィルムであることが好ましい。「可視光の波長の範囲において概ね $1/4$ のレターデーション」とは、波長400から700nmにおいて長波長ほどレターデーションが大きく、波長450nmで測定したレターデーション値(Re450)が80~125nmであり、かつ波長590nmで測定したレターデーション値(Re590)が120~160nmである関係を満足する範囲を示す。Re590-Re450 \geq 5nmであることがさらに好ましく、Re590-Re450 \geq 10nmであることが特に好ましい。

【0201】

本発明で用いる $\lambda/4$ 板は上記の条件を満たしていれば特に制限はないが、例えば、特開平5-27118号公報、特開平10-68816号公報、特開平10-90521号公報に記載された複数のポリマーフィルムを積層した $\lambda/4$ 板、WO00/65384号公報、WO00/26705号公報に記載された1枚のポリマーフィルムを延伸した $\lambda/4$ 板、特開2000-284126号公報、特開2002-31717号公報に記載されたポリマーフィルム上に少なくとも1層以上の光学異方性層を設けた $\lambda/4$ 板など公知の $\lambda/4$ 板を用いることができる。また、ポリマーフィルムの遅相軸の方向や光学異方性層の配向方向は液晶セルに合わせて任意の方向に配置することができる。

【0202】

円偏光板において、 $\lambda/4$ 板の遅相軸と上記偏光子の透過軸は、任意の角度で交差できるが、 $45^\circ \pm 20^\circ$ の範囲で交差されることが好ましい。但し、 $\lambda/4$ 板の遅相軸と上記偏光子の透過軸は上記以外の範囲で交差されても構わない。

【0203】

$\lambda/4$ 板を $\lambda/4$ 板および $\lambda/2$ 板を積層して構成する場合は、特許番号第3236304号公報や特開平10-68816号公報に記載されているように、 $\lambda/4$ 板および $\lambda/2$ 板の面内の遅相軸と偏光板の透過軸とがなす角度が実質的に 75° および 15° となるように貼り合わせることを好ましい。

【0204】

(3) 反射防止フィルム

本発明の偏光板は反射防止フィルムと組み合わせて使用することができる。反射防止フィルムは、フッ素系ポリマー等の低屈折率素材を単層付与しただけの反射率1.5%程度のフィルム、もしくは薄膜の多層干渉を利用した反射率1%以下のフィルムのいずれも使用できる。本発明では、透明支持体上に低屈折率層、及び低屈折率層より高い屈折率を有する少なくとも一層の層（即ち、高屈折率層、中屈折率層）を積層した構成が好ましく使用される。また、日東技報，vol. 38, No. 1, may, 2000, 26頁～28頁や特開2002-301783号などに記載された反射防止フィルムも好ましく使用できる。

各層の屈折率は以下の関係を満足する。

【0205】

高屈折率層の屈折率>中屈折率層の屈折率>透明支持体の屈折率>低屈折率層の屈折率
反射防止フィルムに用いる透明支持体は、前述の偏光子の保護フィルムに使用する透明ポリマーフィルムを好ましく使用することができる。

【0206】

低屈折率層の屈折率は1.20～1.55であり、好ましくは1.30～1.50である。低屈折率層は、耐擦傷性、防汚性を有する最外層として使用することが好ましい。耐擦傷性向上のため、シリコン基や、フッ素の含有する素材を用い表面への滑り性付与することも好ましく行われる。

【0207】

含フッ素化合物としては、例えば、特開平9-222503号公報明細書段落番号[0018]～[0026]、同11-38202号公報明細書段落番号[0019]～[0030]、特開2001-40284号公報明細書段落番号[0027]～[0028]、特開2000-284102号公報等に記載の化合物を好ましく使用することができる。

含シリコン化合物はポリシロキサン構造を有する化合物が好ましいが、反応性シリコン（例、サイラプレーン（チッソ（株）製）や両末端にシラノール基含有のポリシロキサン（特開平11-258403号公報）等を使用することもできる。シランカップリング剤等の有機金属化合物と特定のフッ素含有炭化水素基含有のシランカップリング剤とを触媒共存下に縮合反応で硬化させてもよい（特開昭58-142958号公報、同58-147483号公報、同58-147484号公報、特開平9-157582号公報、同11-106704号公報、特開2000-117902号公報、同2001-48590号公報、同2002-53804号公報記載の化合物等）。

低屈折率層には、上記以外の添加剤として充填剤（例えば、二酸化珪素（シリカ）、含フッ素粒子（フッ化マグネシウム、フッ化カルシウム、フッ化バリウム）等の一次粒子平均径が1～150nmの低屈折率無機化合物、特開平11-3820公報の段落番号[0020]～[0038]に記載の有機微粒子等）、シランカップリング剤、滑り剤、界面活性剤等を含有させることも好ましく行うことができる。

【0208】

低屈折率層は、気相法（真空蒸着法、スパッタリング法、イオンプレーティング法、プラズマCVD法等）により形成されても良いが、安価に製造できる点で、塗布法で形成す

ることが好ましい。塗布法としては、ディップコート法、エアナイフコート法、カーテンコート法、ローラーコート法、ワイヤーバーコート法、グラビアコート、マイクログラビア法を好ましく使用することができる。

低屈折率層の膜厚は、30～200 nmであることが好ましく、50～150 nmであることがさらに好ましく、60～120 nmであることが最も好ましい。

【0209】

中屈折率層および高屈折率層は、平均粒径100 nm以下の高屈折率の無機化合物超微粒子をマトリックス用材料に分散した構成とすることが好ましい。高屈折率の無機化合物微粒子としては、屈折率1.65以上の無機化合物、例えば、Ti、Zn、Sb、Sn、Zr、Ce、Ta、La、In等の酸化物、これらの金属原子を含む複合酸化物等を好ましく使用できる。

このような超微粒子は、粒子表面を表面処理剤で処理したり（シランカップリング剤等：特開平11-295503号公報、同11-153703号公報、特開2000-9908、アニオン性化合物或は有機金属カップリング剤：特開2001-310432号公報等）、高屈折率粒子をコアとしたコアシェル構造としたり（特開2001-166104等）、特定の分散剤併用する（例、特開平11-153703号公報、特許番号US6210858B1、特開2002-2776069号公報等）等の態様で使うことができる。

【0210】

マトリックス用材料としては、従来公知の熱可塑性樹脂、硬化性樹脂皮膜等を使用できるが、特開2000-47004号公報、同2001-315242号公報、同2001-31871号公報、同2001-296401号公報等に記載の多官能性材料や、特開2001-293818号公報等に記載の金属アルコキシド組成物から得られる硬化性膜を使用することもできる。

高屈折率層の屈折率は、1.70～2.20であることが好ましい。高屈折率層の厚さは、5 nm～10 μ mであることが好ましく、10 nm～1 μ mであることがさらに好ましい。

中屈折率層の屈折率は、低屈折率層の屈折率と高屈折率層の屈折率との間の値となるように調整する。中屈折率層の屈折率は、1.50～1.70であることが好ましい。

【0211】

反射防止フィルムのヘイズは、5%以下あることが好ましく、3%以下がさらに好ましい。又膜の強度は、JIS K5400に従う鉛筆硬度試験でH以上であることが好ましく、2H以上であることがさらに好ましく、3H以上であることが最も好ましい。

【0212】

(4) 輝度向上フィルム

本発明の偏光板は、輝度向上フィルムと組み合わせて使用することができる。輝度向上フィルムは、円偏光もしくは直線偏光の分離機能を有しており、偏光板とバックライトの間に配置され、一方の円偏光もしくは直線偏光をバックライト側に後方反射もしくは後方散乱する。バックライト部からの再反射光は、部分的に偏光状態を変化させ、輝度向上フィルムおよび偏光板に再入射する際、部分的に透過するため、この過程を繰り返すことにより光利用率が向上し、正面輝度が1.4倍程度に向上する。輝度向上フィルムとしては異方性反射方式および異方性散乱方式が知られており、いずれも本発明の偏光板と組み合わせることができる。

【0213】

異方性反射方式では、一軸延伸フィルムと未延伸フィルムを多重に積層して、延伸方向の屈折率差を大きくすることにより反射率ならびに透過率の異方性を有する輝度向上フィルムが知られており、誘電体ミラーの原理を用いた多層膜方式（WO95/17691号、WO95/17692号、WO95/17699号の各明細書記載）やコレステリック液晶方式（欧州特許606940A2号明細書、特開平8-271731号公報記載）が知られている。誘電体ミラーの原理を用いた多層方式の輝度向上フィルムとしてはDBE

F-E、DBEF-D、DBEF-M (いずれも 3M 社製)、コレステリック液晶方式の輝度向上フィルムとしては NIPOCS (日東電工 (株) 製) が本発明で好ましく使用される。NIPOCS については、日東技報, vol. 38, No. 1, may, 2000, 19 頁~21 頁などを参考にすることができる。

【0214】

また、本発明では WO97/32223 号、WO97/32224 号、WO97/32225 号、WO97/32226 号の各明細書および特開平 9-274108 号、同 11-174231 号の各公報に記載された正の固有複屈折性ポリマーと負の固有複屈折性ポリマーをブレンドして一軸延伸した異方性散乱方式の輝度向上フィルムと組み合わせて使用することも好ましい。異方性散乱方式輝度向上フィルムとしては、DRPF-H (3M 社製) が好ましい。

本発明の偏光板と輝度向上フィルムは、粘着剤を介して貼合された形態、もしくは偏光板の保護フィルム的一方を輝度向上フィルムとした一体型として使用することが好ましい。

【0215】

(5) 他の機能性光学フィルム

本発明の偏光板は、さらに、ハードコート層、前方散乱層、アンチグレア (防眩) 層、ガスバリア層、滑り層、帯電防止層、下塗り層や保護層等を設けた機能性光学フィルムと組み合わせて使用することも好ましい。また、これらの機能層は、前述の反射防止フィルムにおける反射防止層、あるいは視野角補償フィルムにおける光学異方性層等と同一層内で相互に複合して使用することも好ましい。これらの機能層は、偏光子側および偏光子と反対面 (より空気側の面) のどちらか片面、もしくは両面の設けて使用できる。

【0216】

(5-1) ハードコート層

本発明の偏光板は耐擦傷性等の力学的強度を付与するため、ハードコート層を透明支持体の表面に設けた機能性光学フィルムと組み合わせることが好ましく行われる。ハードコート層を、前述の反射防止フィルムに適用して用いる場合は、特に、透明支持体と高屈折率層の間に設けることが好ましい。

ハードコート層は、光及び/又は熱による硬化性化合物の架橋反応、又は、重合反応により形成されることが好ましい。硬化性官能基としては、光重合性官能基が好ましく、又加水分解性官能基含有の有機金属化合物は有機アルコキシシリル化合物が好ましい。ハードコート層の具体的な構成組成物としては、例えば、特開 2002-144913 号公報、同 2000-9908 号公報、WO0/46617 号公報等記載のものを好ましく使用することができる。

ハードコート層の膜厚は、0.2~100 μm であることが好ましい。

ハードコート層の強度は、JIS K5400 に従う鉛筆硬度試験で、H 以上であることが好ましく、2H 以上であることがさらに好ましく、3H 以上であることが最も好ましい。又、JIS K5400 に従うテーパー試験で、試験前後の試験片の摩耗量が少ないほど好ましい。

【0217】

ハードコート層を形成する材料は、エチレン性不飽和基を含む化合物、開環重合性基を含む化合物を用いることができ、これらの化合物は単独あるいは組み合わせて用いることができる。エチレン性不飽和基を含む化合物の好ましい例としては、エチレングリコールジアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、ジトリメチロールプロパントテトラアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、ジペンタエリスリトールペンタアクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート等のポリオールのアクリレート類；ビスフェノール A ジグリシジルエーテルのジアクリレート、ヘキサンジオールジグリシジルエーテルのジアクリレート等のエポキシアクリレート類；ポリイソシナネートとヒドロキシエチルアクリレート等の水酸基含有アクリレートの反応によって得られるウレタンアクリレート等を好ましい化

合物として挙げることができる。

また、市販化合物としては、EB-600、EB-40、EB-140、EB-1150、EB-1290K、IRR214、EB-2220、TMPTA、TMPTMA（以上、ダイセル・ユーシービー（株）製）、UV-6300、UV-1700B（以上、日本合成化学工業（株）製）等が挙げられる。

【0218】

また、開環重合性基を含む化合物の好ましい例としては、グリシジルエーテル類としてエチレングリコールジグリシジルエーテル、ビスフェノールAジグリシジルエーテル、トリメチロールエタントリグリシジルエーテル、トリメチロールプロパントリグリシジルエーテル、グリセロールトリグリシジルエーテル、トリグリシジルトリスヒドロキシエチルイソシアヌレート、ソルビトールテトラグリシジルエーテル、ペンタエリスリトールテトラグリシジルエーテル、クレゾールノボラック樹脂のポリグリシジルエーテル、フェノールノボラック樹脂のポリグリシジルエーテルなど、脂環式エポキシ類としてセロキサイド2021P、セロキサイド2081、エポリッドGT-301、エポリッドGT-401、EHPE3150CE（以上、ダイセル化学工業（株）製）、フェノールノボラック樹脂のポリシクロヘキシルエポキシメチルエーテルなど、オキセタン類としてOXT-121、OXT-221、OX-SQ、PNOX-1009（以上、東亜合成（株）製）などが挙げられる。その他にグリシジル（メタ）アクリレートの重合体、或いはグリシジル（メタ）アクリレートと共重合できるモノマーとの共重合体をハードコート層に使用することもできる。

【0219】

ハードコート層には、ハードコート層の硬化収縮の低減、基材との密着性の向上、本発明のハードコート処理物品のカールを低減するため、ケイ素、チタン、ジルコニウム、アルミニウム等の氧化物微粒子やポリエチレン、ポリスチレン、ポリ（メタ）アクリル酸エステル類、ポリジメチルシロキサン等の架橋粒子、SBR、NBRなどの架橋ゴム微粒子等の有機微粒子等の架橋微粒子を添加することも好ましく行われる。これらの架橋微粒子の平均粒径は、1nmないし20000nmであることが好ましい。また、架橋微粒子の形状は、球状、棒状、針状、板状など特に制限無く使用できる。微粒子の添加量は硬化後のハードコート層の60体積%以下であることが好ましく、40体積%以下がより好ましい。

【0220】

上記で記載した無機微粒子を添加する場合、一般にバインダーポリマーとの親和性が悪い、ケイ素、アルミニウム、チタニウム等の金属を含有し、かつアルコキシド基、カルボン酸基、スルホン酸基、ホスホン酸基等の官能基を有する表面処理剤を用いて表面処理を行うことも好ましく行われる。

【0221】

ハードコート層は、熱または活性エネルギー線を用いて硬化することが好ましく、その中でも放射線、ガンマ線、アルファ線、電子線、紫外線等の活性エネルギー線を用いることがより好ましく、安全性、生産性を考えると電子線、紫外線を用いることが特に好ましい。熱で硬化させる場合は、プラスチック自身の耐熱性を考えて、加熱温度は140℃以下が好ましく、より好ましくは100℃以下である。

【0222】

（5-2）前方散乱層

前方散乱層は、本発明の偏光板を液晶表示装置に適用した際の、上下左右方向の視野角特性（色相と輝度分布）改良するために使用される。本発明では、屈折率の異なる微粒子をバインダー分散した構成が好ましく、例えば、前方散乱係数を特定化した特開11-38208号公報、透明樹脂と微粒子の相対屈折率を特定範囲とした特開2000-199809号公報、ヘイズ値を40%以上と規定した特開2002-107512号公報等の構成を使用することができる。また、本発明の偏光板をヘイズの視野角特性を制御するため、住友化学の技術レポート「光機能性フィルム」31頁～39頁に記載された「ルミス

ティ」と組み合わせて使用することも好ましく行うことができる。

【0223】

(5-3) アンチグレア層

アンチグレア（防眩）層は、反射光を散乱させ映り込みを防止するために使用される。アンチグレア機能は、液晶表示装置の最表面（表示側）に凹凸を形成することにより得られる。アンチグレア機能を有する光学フィルムのヘイズは、3～30%であることが好ましく、5～20%であることがさらに好ましく、7～20%であることが最も好ましい。

フィルム表面に凹凸を形成する方法は、例えば、微粒子を添加して膜表面に凹凸を形成する方法（例えば、特開2000-271878号公報等）、比較的大きな粒子（粒径0.05～2 μ m）を少量（0.1～50質量%）添加して表面凹凸膜を形成する方法（例えば、特開2000-281410号公報、同2000-95893号公報、同2001-100004号公報、同2001-281407号公報等）、フィルム表面に物理的に凹凸形状を転写する方法（例えば、エンボス加工方法として、特開昭63-278839号公報、特開平11-183710号公報、特開2000-275401号公報等記載）等を好ましく使用することができる。

(粘着剤)

次に本発明で好ましく用いられる粘着剤について説明する。

粘着剤としては、アクリル酸系、メタクリル酸系、ブチルゴム系、シリコン系などのベースポリマーを用いた粘着剤が使用できる。特に限定されるものでないが、（メタ）アクリル酸ブチル、（メタ）アクリル酸エチル、（メタ）アクリル酸イソオクチル、（メタ）アクリル酸2-エチルヘキシルのような（メタ）アクリル酸エステル系ベースポリマーや、これらの（メタ）アクリル酸エステルを二種類以上用いた共重合系ベースポリマーが好適に用いられる。粘着剤では通常、これらのベースポリマー中に極性モノマーが共重合されている。極性モノマーとしては、例えば、（メタ）アクリル酸、（メタ）アクリル酸2-ヒドロキシエチル、（メタ）アクリル酸2-ヒドロキシプロピル、（メタ）アクリルアミド、N,N-ジメチルアミノエチル（メタ）アクリレート、グリシジル（メタ）アクリレートのような、カルボキシル基、水酸基、アミド基、アミノ基、エポキシ基などを有するモノマーを挙げることができる。

【0224】

粘着剤は通常、架橋剤を含有する。架橋剤としては、2価又は多価金属イオンとカルボン酸金属塩を生成するもの、ポリアミン化合物とアミド結合を形成するもの、ポリエポキシ化合物やポリオールとエステル結合を形成するもの、ポリイソシアネート化合物とアミド結合を形成するものなどが挙げられ、これらの化合物が架橋剤として1種又は2種以上、ベースポリマーに混合して用いられる。

【0225】

本発明の粘着剤層の厚みは、2～50 μ mが好ましい。粘着剤層の偏光板と反対側の面には、粘着剤層の保護のために、セパレートフィルムが貼合されているのが通常の形態である。セパレートフィルムとしては、シリコン樹脂などによって離型処理されたポリエステルフィルムなどが用いられる。このセパレートフィルムは、液晶セルや他の光学機能性フィルムとの貼合時に剥離除去される。

【0226】

(偏光板を使用する液晶表示装置)

次に本発明の偏光板が使用される液晶表示装置について説明する。本発明の液晶表示装置は液晶セルの両側に2枚の偏光板が配置されており、偏光板の少なくとも1枚が本発明の偏光板である。

図2は、本発明の偏光板が使用される液晶表示装置の一例である。

【0227】

本発明の図2に示す液晶表示装置は、液晶セル（10～13）、および液晶セル（10～13）を挟持して配置された上側偏光板6と下側偏光板17とを有する。偏光板は偏光子および一对の透明保護フィルムによって挟持されているが、図2中では一体化された偏

光板として示し、詳細構造は省略する。液晶セルは、上側電極基板10および下側電極基板13と、これらに挟持される液晶分子12から形成される液晶層からなる。液晶セルは、ON・OFF表示を行う液晶分子の配向状態の違いで、TN (Twisted Nematic)、IPS (In-Plane Switching)、OCB (Optically Compensatory Bend)、VA (Vertically Aligned)、ECB (Electrically Controlled Birefringence) のような表示モードに分類されるが、本発明の偏光板は透過および反射型によらず、いずれの表示モードにも使用できる。

これらの表示モードの中でも、OCBモードまたはVAモードであることが好ましい。

【0228】

電極基板10および13の液晶分子12に接触する表面（以下、「内面」という場合がある）には、配向膜（不図示）が形成されていて、配向膜上に施されたラビング処理等により、電界無印加状態もしくは低印加状態における液晶分子12の配向が制御されている。また、基板10および13の内面には、液晶分子12からなる液晶層に電界を印加可能な透明電極（不図示）が形成されている。

【0229】

TNモードのラビング方向は上下基板で互いに直交する方向に施し、その強さとラビング回数などでチルト角の大きさが制御できる。配向膜はポリイミド膜を塗布後焼成して形成する。液晶層のねじれ角（ツイスト角）の大きさは、上下基板のラビング方向の交差角と液晶材料に添加するカイラル剤により決まる。ここではツイスト角が 90° になるようにするためピッチ $60\mu\text{m}$ 程度のカイラル剤を添加する。

なお、ツイスト角は、ノートパソコンやパソコンモニタ、テレビ用の液晶表示装置の場合は 90° 近傍（ 85° から 95° ）に、携帯電話などの反射型表示装置として使用する場合は 0° から 70° に設定する。またIPSモードやECBモードでは、ツイスト角が 0° となる。IPSモードでは電極が下側基板8のみに配置され、基板面に平行な電界が印加される。また、OCBモードでは、ツイスト角がなく、チルト角を大きくされ、VAモードでは液晶分子12が上下基板に垂直に配向する。

【0230】

ここで液晶層の厚さ d と屈折率異方性 Δn の積 $\Delta n d$ の大きさは白表示時の明るさを変化させる。このため最大の明るさを得るために表示モード毎にその範囲を設定する。

上側偏光板6の吸収軸7と下側偏光板17の吸収軸18の交差角は一般に概略直交に積層することで高コントラストが得られる。液晶セルの上側偏光板6の吸収軸7と上側基板10のラビング方向の交差角は液晶表示モードによってこととなるが、TN、IPSモードでは一般に平行か垂直に設定する。OCB、ECBモードでは 45° に設定することが多い。ただし、表示色の色調や視野角の調整のために各表示モードで最適値が異なり、この範囲に限定されるわけではない。

【0231】

本発明の偏光板が使用される液晶表示装置は、図2の構成に限定されず、他の部材を含んでいてもよい。例えば、液晶セルと偏光子との間にカラーフィルターを配置してもよい。また、液晶セルと偏光板との間に、別途、前述した視野角拡大フィルムを配置することもできる。偏光板6、17と光学異方性層（視野角拡大フィルム）8、15は粘着剤で貼合した積層形態で配置されてもよいし、液晶セル側保護フィルム的一方を視野角拡大に使用した、いわゆる一体型楕円偏光板として配置されてもよい。

【0232】

また、本発明の偏光板が使用される液晶表示装置を透過型として使用する場合は、冷陰極あるいは熱陰極蛍光管、あるいは発光ダイオード、フィールドエミッション素子、エレクトロルミネッセント素子を光源とするバックライトを背面に配置できる。また、本発明の偏光板が使用される液晶表示装置は、反射型であってもよく、かかる場合は、偏光板は観察側に1枚配置したのみでよく、液晶セル背面あるいは液晶セルの下側基板の内面に反射膜を設置する。もちろん前記光源を用いたフロントライトを液晶セル観察側に設けても

よい。本発明の液晶表示装置は、本発明の偏光板をセルのバックライト側に用いたVAモード液晶表示装置であることが好ましい。

【実施例】

【0233】

[実施例1]

(セルロースアセテート溶液の調製)

下記の組成物をミキシングタンクに投入し、攪拌して各成分を溶解し、セルロースアセテート溶液を調製した。

【0234】

(セルロースアセテート溶液A組成)

アセチル化度2.75、6位の置換率35%の

セルロースアセテート	100.0質量部
------------	----------

トリフェニルフォスフェート	8.0質量部
---------------	--------

ビフェニルフォスフェート	4.0質量部
--------------	--------

メチレンクロライド(第1溶媒)	403.0質量部
-----------------	----------

メタノール(第2溶媒)	60.2質量部
-------------	---------

【0235】

(マット剤溶液の調製)

下記の組成物を分散機に投入し、攪拌して各成分を溶解し、マット剤溶液を調製した。

【0236】

(マット剤溶液組成)

平均粒径16nmのシリカ粒子

(AEROSIL R972、日本アエロジル(株)製)	2.0質量部
----------------------------	--------

メチレンクロライド(第1溶媒)	72.4質量部
-----------------	---------

メタノール(第2溶媒)	10.8質量部
-------------	---------

セルロースアセテート溶液A	0.3質量部
---------------	--------

【0237】

(レターデーション上昇剤溶液の調製)

下記の組成物をミキシングタンクに投入し、加熱しながら攪拌して、各成分を溶解し、レターデーション上昇剤溶液を調製した。

【0238】

(レターデーション上昇剤溶液組成)

レターデーション上昇剤A-12	20質量部
-----------------	-------

メチレンクロライド(第1溶媒)	58.3質量部
-----------------	---------

メタノール(第2溶媒)	8.7質量部
-------------	--------

セルロースアセテート溶液A	12.8質量部
---------------	---------

【0239】

(セルロースアセテートフィルム1の作製)

上記セルロースアセテート溶液Aを94.6質量部、マット剤溶液を1.3質量部、UV吸収剤溶液4.1質量部それぞれを濾過後に混合し、バンド流延機を用いて流延した残留溶剤含量35%でフィルムをバンドから剥離し、130℃の条件でフィルムをテンターを用いて18%の延伸倍率で横延伸し、延伸後の幅のまま140℃で30秒間保持した。その後、クリップを外して140℃で40分間乾燥させ(乾燥(1))、セルロースアセテートフィルムを製造した。出来あがったセルロースアセテートフィルムの残留溶剤量は0.2%であり、膜厚は92μmであった。

セルロースアセテートの種類及びレターデーション上昇剤の種類、添加量を表1の内容に変更した以外は同様にしてセルロースアセテートフィルム2~7を作製した。

【0240】

【表 1】

試料番号	セルロースアシレート		レターデーション 上昇剤1			レターデーション 上昇剤2			備考
	トータル アセチル 置換度	6位の 置換 比率	種類	オクタノール/ 水分係数	量 (g/フィルム 100g)	種類	オクタノール/ 水分係数	量 (g/フィルム 100g)	
セルロースアセテートフィルム1	2.75	0.35	A-12	3.5	4.3	A-2	3.0	2.7	本発明
セルロースアセテートフィルム2	2.75	0.35	A-21	3.9	4.0	A-26	4.5	4.0	本発明
セルロースアセテートフィルム3	2.75	0.35	A-13	5.1	4.3	A-39	3.7	2.7	本発明
セルロースアセテートフィルム4	2.75	0.29	A-21	3.9	4.0	A-26	4.5	4.0	比較例
セルロースアセテートフィルム5	2.75	0.35	B	9.0	5.0	—	—	—	比較例
セルロースアセテートフィルム6	2.75	0.30	A-12	3.5	4.3	A-2	3.0	2.7	比較例

【0241】

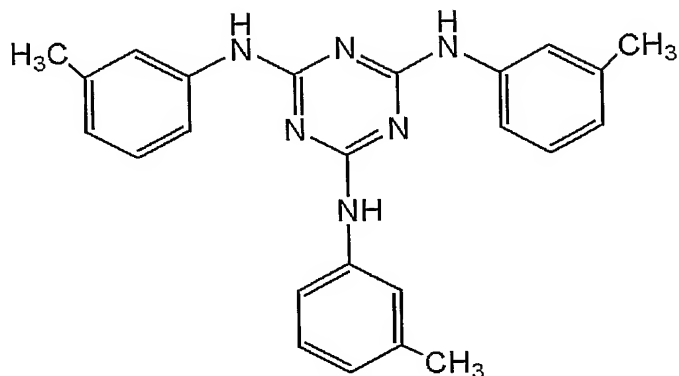
なお、表1中、レターデーション上昇剤Bは特開2002-182215号公報に記載

出証特2005-3028864

されたレターデーション上昇剤であり、下記構造式で表される化合物である。

【0242】

【化14】



レターデーション上昇剤 B

【0243】

<レターデーションの測定>

また、下記方法により幅方向10点について25℃60%で R_e 、 R_{th} 、及び遅相軸がフィルム流延方向となす角度を測定し、平均、最大値、最小値により面内の均一性を評価した。

自動複屈折率計 (KOBRA-21ADH、王子計測機器 (株) 製) を用い、面内レターデーション $R_e(0)$ を測定した。また面内の遅相軸をあおり軸として 40° および -40° あおってレターデーション $R_e(40)$ および $R_e(-40)$ を測った。膜厚および遅相軸方向の屈折率 n_x をパラメータとし、これらの測定値 $R_e(0)$ 、 $R_e(40)$ 、 $R_e(-40)$ にフィッティングするように進相軸方向の屈折率 n_y および厚み方向の屈折率 n_z を計算で求め、 R_{th} レターデーション値を決定した。測定波長は590nmとした。

【0244】

面状の評価はクロスニコルに重ねた2枚の偏光板の間セルロースアセートフィルム1m×2mを挟んで観察した場合のムラの頻度を以下の基準で分類した。

○: ムラなし

△: 2箇所以下

×: 3箇所以上

結果を表2に示す。

【0245】

【表 2】

試料番号	Re (nm)			Rth (nm)			遅相軸角度 (°)			膜厚 (μm)			面状	備考
	最小値	最大値	平均	最小値	最大値	平均	最小値	最大値	平均	最小値	最大値	平均		
セルロースアセテートフィルム1	57	60	59	147	152	150	89.6	90.5	90.1	91.6	92.6	92.1	○	本発明
セルロースアセテートフィルム2	58	61	60	150	154	152	89.5	90.4	90.1	91.6	92.3	92.0	○	本発明
セルロースアセテートフィルム3	58	60	57	147	152	149	89.7	90.4	90	91.6	92.5	92.2	○	本発明
セルロースアセテートフィルム4	53	62	58	145	157	152	88.5	91	90.3	90.4	94.2	92.3	×	比較例
セルロースアセテートフィルム5	57	65	62	181	192	190	88.9	90.9	89.7	91.1	93.0	92.2	△	比較例
セルロースアセテートフィルム6	53	64	58	139	161	149	89.1	90.7	90.2	91.3	92.9	92	△	比較例

【0246】

表2の結果から本発明のセルロースアセテートフィルムは R_e/R_{th} 比が高くかつ、フィルム面内での膜厚、レターデーション、遅相軸角度の変動が小さいことがわかる。

【0247】

[実施例2]

(ケン化処理)

セルロースアセテートフィルム1を、1.5規定の水酸化ナトリウム水溶液に、55℃で2分間浸漬した。室温の水洗浴槽中で洗浄し、30℃で0.1規定の硫酸を用いて中和した。再度、室温の水洗浴槽中で洗浄し、さらに100℃の温風で乾燥した。このようにして、セルロースアセテートフィルムの表面をケン化した。

【0248】

(偏光板の作製)

延伸したポリビニルアルコールフィルムにヨウ素を吸着させて偏光膜を作製した。

次に、作製したセルロースアセテートフィルムの透明支持体側を、ポリビニルアルコール系接着剤を用いて偏光膜の片側に貼り付けた。透明支持体の遅相軸および偏光膜の透過軸が平行になるように配置した。

市販のセルローストリアセテートフィルム（フジタックTD80UF、富士写真フィルム（株）製）を実施例3と同様にケン化処理し、ポリビニルアルコール系接着剤を用いて、偏光膜の反対側に貼り付けた。このようにして、偏光板（1-1）を作製した。

【0249】

[実施例3]

VA型液晶セルを使用した22インチの液晶表示装置（シャープ（株）製）に設けられている観察者側の偏光板を剥がし、代わりに実施例2で作製した偏光板（1-1）を、本発明のセルロースアセテートフィルム1が液晶セル側となるように粘着剤を介して、観察者側に貼り付けた。観察者側の偏光板の透過軸とバックライト側の偏光板の透過軸が直交するように配置した。

本発明の偏光板は視野角による色み及びコントラストの変化が小さく、且つ表示ムラが少なく好ましいことがわかった。

【0250】

[実施例4]

(ケン化処理)

実施例1で作製したセルロースアセテートフィルム3上に下記組成の液を5.2ml/m²塗布し、60℃で10秒間乾燥させた。フィルムの表面を流水で10秒洗浄し、25℃の空気を吹き付けることでフィルム表面を乾燥させた。

(ケン化液組成)

イソプロピルアルコール	818質量部
水	167質量部
プロピレングリコール	187質量部
水酸化カリウム	68質量部
界面活性剤（1） $n-C_{16}H_{33}O(C_2H_4O)_{10}H$	12質量部

【0251】

(配向膜の形成)

ケン化処理したセルロースアセテートフィルム3上に、下記の組成の塗布液を#14のワイヤーバーコーターで24ml/m²塗布した。60℃の温風で60秒、さらに90℃の温風で150秒乾燥した。

次に、セルロースアセテートフィルム3の延伸方向（遅相軸とほぼ一致）と45°の方向に、形成した膜にラビング処理を実施した。

【0252】

(配向膜塗布液組成)

下記式の変性ポリビニルアルコール

20質量部

水

360質量部

メタノール

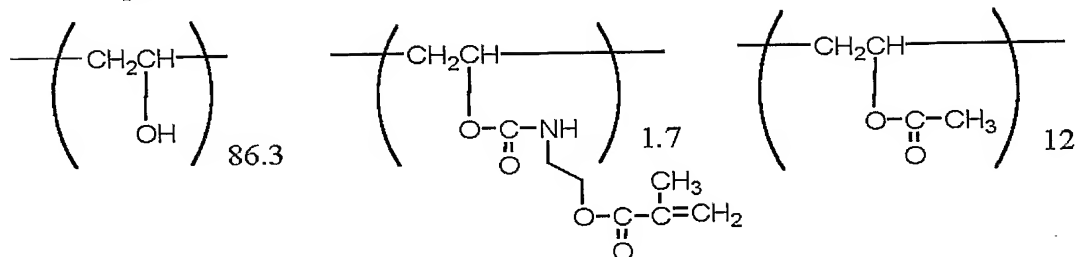
120質量部

グルタルアルデヒド (架橋剤)

1.0質量部

【0253】

【化15】



変性ポリビニルアルコール

【0254】

(光学異方性層の形成)

下記式のディスコティック液晶性分子 (I)

91質量部

エチレンオキサイド変成トリメチロールプロパントリアクリレート

(V#360、大阪有機化学(株)製)

9質量部

セルロースアセテートブチレート

(CAB531-1、イーストマンケミカル社製)

1.5質量部

光重合開始剤 (イルガキュアー907、チバガイギー社製)

3質量部

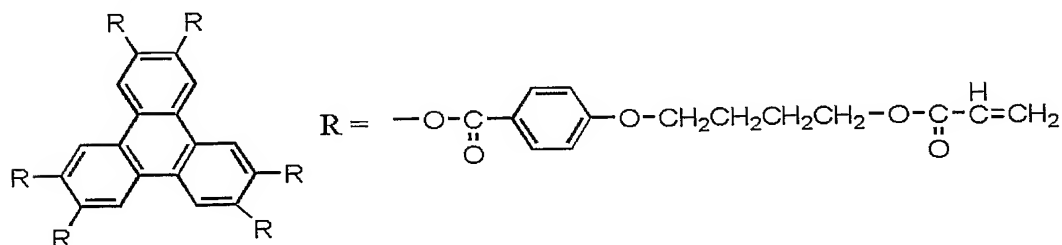
下記式のクエン酸エステル混合物

1.0質量部

を、214.2質量部のメチルエチルケトンに溶解した塗布液を、25℃の雰囲気中で#3.6のワイヤーバーコーターで6.2ml/m²塗布した。これを金属の枠に貼り付けて、140℃の恒温槽中で2分間加熱し、ディスコティック液晶性分子を配向させた。次に、90℃で120W/cm高圧水銀灯を用いて、1分間UV照射しディスコティック液晶性分子を重合させた。その後、室温まで放冷した。

【0255】

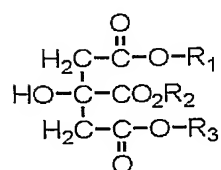
【化16】



ディスコティック液晶性分子 (I)

【0256】

【化17】

R₁=H or C₂H₅

クエン酸エステル混合物

【0257】

(偏光板の作製)

延伸したポリビニルアルコールフィルムにヨウ素を吸着させて偏光膜を作製した。

次に、作製した光学補償シートの透明支持体側を、ポリビニルアルコール系接着剤を用いて偏光膜の片側に貼り付けた。透明支持体の遅相軸および偏光膜の透過軸が平行になるように配置した。

市販のセルローストリアセテートフィルム（フジタックTD80UF、富士写真フィルム（株）製）を実施例3と同様にケン化処理し、ポリビニルアルコール系接着剤を用いて、偏光膜の反対側（光学補償シートを貼り付けなかった側）に貼り付けた。

このようにして、偏光板（2-3）を作製した。

【0258】

（ベンド配向液晶セルの作製）

ITO電極付きのガラス基板に、ポリイミド膜を配向膜として設け、配向膜にラビング処理を行った。得られた二枚のガラス基板をラビング方向が平行となる配置で向かい合わせ、セルギャップを $5.7\mu\text{m}$ に設定した。セルギャップに Δn が0.1396の液晶性化合物（ZLI1132、メルク社製）を注入し、ベンド配向液晶セルを作製した。

【0259】

（液晶表示装置の作製）

作製したベンド配向セルを挟むように、作製した偏光板（2-3）を二枚貼り付けた。偏光板の光学異方性層がセル基板に対面し、液晶セルのラビング方向とそれに対面する光学異方性層のラビング方向とが反平行となるように配置した。

このようにして作製した液晶表示装置を温湿度を変えて観察したところ、本発明の偏光板（2-3）を用いた液晶表示装置はコントラスト視野角及び色み視野角の変化が小さく且つ表示ムラが少なく好ましいことがわかった。

【図面の簡単な説明】

【0260】

【図1】図1は、本発明の偏光板と機能性光学フィルムとを複合した構成の一例である。

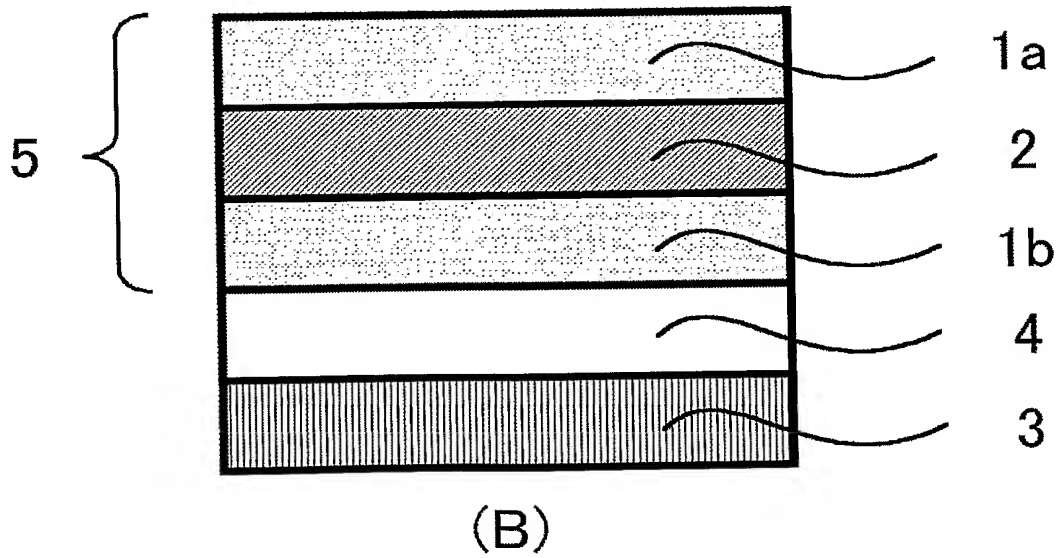
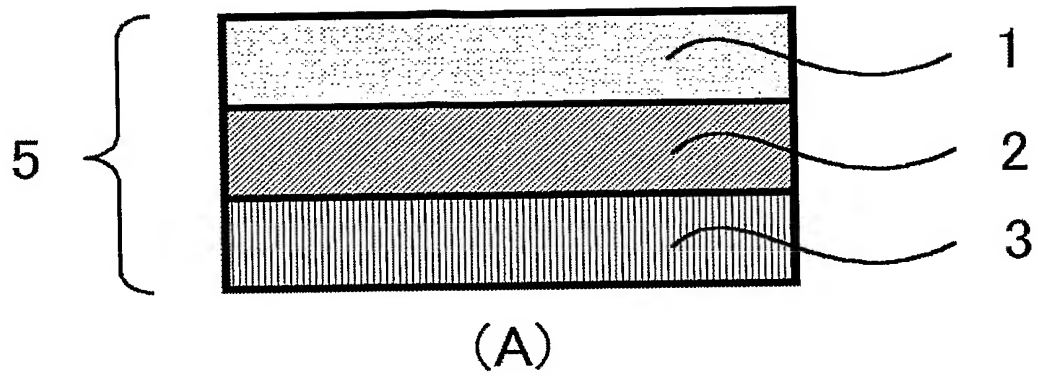
【図2】図2は、本発明の偏光板が使用される液晶表示装置の一例である。

【符号の説明】

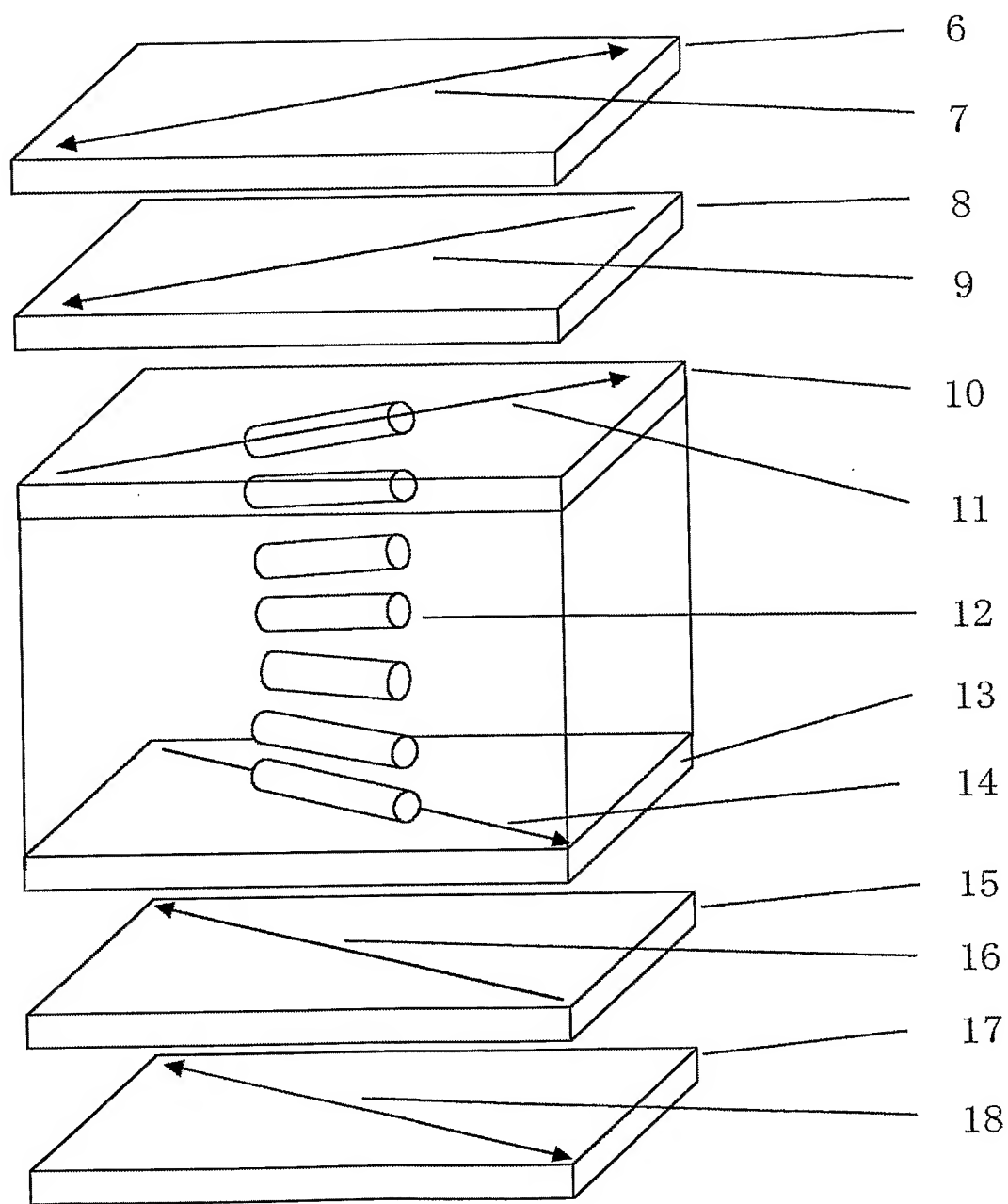
【0261】

- | | |
|---------|---------------|
| 1、1a、1b | 保護フィルム |
| 2 | 偏光子 |
| 3 | 機能性光学フィルム |
| 4 | 粘着層 |
| 5 | 偏光板 |
| 6 | 上偏光板 |
| 7 | 上偏光板吸収軸 |
| 8 | 上光学異方性層 |
| 9 | 上光学異方性層配向制御方向 |
| 10 | 液晶セル上電極基板 |
| 11 | 上基板配向制御方向 |
| 12 | 液晶分子 |
| 13 | 液晶セル下電極基板 |
| 14 | 下基板配向制御方向 |
| 15 | 下光学異方性層 |
| 16 | 下光学異方性層配向制御方向 |
| 17 | 下偏光板 |
| 18 | 下偏光板吸収軸 |

【書類名】 図面
【図 1】



【図 2】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 レターデーションが高く、且つ均一なセルロースアセテートフィルムを提供すること。

【解決手段】 下記式（I）で表される 6 位の置換比率が 0.32 以上であるセルロースアセテート及び二つ以上の芳香環を有しオクタノール／水分配係数が 1 以上 6 以下のレターデーション上昇剤の少なくとも 1 種を含み、レターデーション上昇剤をセルロースアセテートに対して 0.1 重量%以上 20 重量%以下含有することを特徴とするセルロースアセテートフィルム。

式（I）

6 位の置換比率 = 6 位の置換度 / (2 位の置換度 + 3 位の置換度 + 6 位の置換度)

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2 0 0 4 - 0 5 8 6 4 8
受付番号	5 0 4 0 0 3 4 5 8 7 7
書類名	特許願
担当官	第六担当上席 0 0 9 5
作成日	平成 1 6 年 3 月 4 日

< 認定情報・付加情報 >

【提出日】	平成 16 年 3 月 3 日
-------	-----------------

特願 2 0 0 4 - 0 5 8 6 4 8

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 5 2 0 1]

1. 変更年月日

[変更理由]

住 所
氏 名

1 9 9 0 年 8 月 1 4 日

新規登録

神奈川県南足柄市中沼 2 1 0 番地

富士写真フイルム株式会社